

П

Проф. А. Голлеманъ.

547
Г-60

УЧЕБНИКЪ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВЪ.

1497
Авторизованный переводъ съ 6-го нѣм. изд. Л. В. Николаева.

подъ редакціей проф. М. М. Тихвинскаго.

Съ 85 рисунками въ текстѣ.



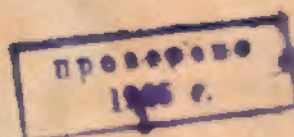
ПО Изданіе „Сотрудника“, Кіевъ.
1909.

7541

4
Autonisierte Auflage.

Проф. А. Голлеманъ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.



LEHRBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR STUDIERENDE
AN UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN
VON

Dr. A. F. HOLLEMAN,
O. Professor der Chemie an der Universität Amsterdam.

SECHSTE, VERBESSERTE AUFLAGE

Mit zahlreichen Abbildungen.

LEIPZIG

VERLAG VON VEIT & COMP.

1908

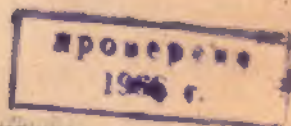
М
Проф. А. Голлеманъ.

547
Г-60

УЧЕБНИКЪ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВЪ.

1497 с/а
59
Институтъ
Авторизированный переводъ съ 6-го нѣм. изд. Л. В. Николаева.
подъ редакціей проф. М. М. Тихвинскаго.

✓
Съ 85 рисунками въ текстъ.



○
Изданіе „Сотрудника“. Нѣвъ
1909.

1-ое	нѣмецк.	изд.	вышло въ	1898	году.
2-ое	"	"	"	1902	"
3-ье	"	"	"	1904	"
4-ое	"	"	"	1905	"
5-ое	"	"	"	1906	"
-ое	"	"	"	1908	"

КІЕВЪ,
 Типографія Горбунова, Крещатикъ 38.
 1909

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	Стран.
Введеніе	1
Качественный и количественный анализъ органическихъ соединеній	4
Опредѣленіе молекулярнаго вѣса	12
Элементъ углеродъ	19
Атомность (валентность)	20
Химическія операціи	20
Дѣленіе органической химіи	31

Первая часть.

Жирныя соединенія.

Насыщенные углеводороды	38
Спирты $C_nH_{2n+2}O$	44
Галоидопроизводныя, эфиры простые и сложныя	60
Эфирныя соединенія	67
Ароматичныя соединенія	71
I. Амины	71
II. Нитросоединенія	78
Соединенія съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмою и висмутомъ	81
Углеводородный радикалъ, связанный съ элементами углеродной группы	83
Металлоорганическія соединенія	84
Нитрилы и изонитрилы	85
Кислоты $C_nH_{2n}O_2$	88
Электролитическая диссоціація	98
Производныя жиры, кислотъ, происход. вследствие нѣмѣн. въ карбоксильн. остаткѣ	100

Альдегиды и кетоны	109
Альдегиды	116
Кетоны	123
Ненасыщенные (непредѣльные) углеводороды	124
I. Этиленовые углеводороды или олефины C_nH_{2n}	124
О природѣ двойной связи углерода	128
II. Полиметиленовыя соединенія C_nH_{2n}	133
III. Углеводороды C_nH_{2n-2}	133
Ненасыщенные предѣльные галогидныя соединенія	138
Непредѣльные спирты	140
Одноосновныя непредѣльныя кислоты	142
I. Кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ (рядъ олеиновой кислоты)	142
II. Кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ (рядъ пропионовой кислоты)	146
Непредѣльные альдегиды и кетоны	147
Многогалогидныя соединенія	150
I. Многогалогидныя соединенія метана	150
II. Галогидныя производныя гомологовъ метана	153
III. Многоатомныя спирты	155
IV. Многоатомныя соединенія, содержащія галогидныя, гидроксильныя, нитро- или амидогруппы	162
Многоосновныя кислоты	165
Окислительныя или спиртокислоты	184
О рацемическихъ веществахъ и ихъ расщепленіи на оптически дѣ- тельныя составныя части	203
Амидокислоты	207
Бѣлки	213
О строеніи молекулы бѣлка	220
Многоатомныя альдегиды и кетоны. Галогидныя соединенія альдегидовъ и ке- тоновъ	225
Альдегидо- и кетонспирты (сахары)	231
I. Монозы	236
II. Біозы	247
О броженіи и дѣйствии энзимъ	253
III. Полиозы	257
Амидопроизводныя альдегидовъ и кетонъ	262
Альдегидо- и кетонкислоты	263
Тавтомерія	268
Противояды пирона	272
Соединенія ціана	277
Производныя углекислоты	286
Группа мочевоыя кислоты	294
Объ электролитическомъ восстановленіи производныхъ пурина	300

Вторая часть.

Ароматическія соединенія.

Тѣла съ замкнутой цѣлью атомовъ.

	Стран.
Введение	303
Соединенія три-, тетра- и пентаметилена	304
I. Соединенія триметилена	304
II. Соединенія тетраметилена	304
III. Соединенія пентаметилена	305
Структурная формула бензола	306
Характерныя свойства ароматическихъ соединеній; синтезъ изъ тѣлъ жирнаго ряда	313
Ароматическіе углеводороды съ предѣльными боковыми цѣлями	314
Однозамѣщенные производныя ароматическихъ углеводородовъ	318
I. Моносульфокислоты	318
II. Одногалогидныя производныя	319
III. Одноатомные фенолы и спирты ароматическіе	321
IV. Нитропроизводныя	325
V. Моноамидосоединенія	328
VI. Промежуточные продукты при восстановленіи нитропроизводныхъ	334
О восстановленіи нитросоединеній при помощи электрическаго тока	336
VII. Фенилъ, связанный съ другими элементами	340
Бензойная кислота и ея гомологи	341
Альдегиды и кетоны	345
Диалкоксоединенія и гидразины	351
Замѣщенія соединеній діазонія	359
Соединенія съ нѣсколькими одинаковыми группами замѣщенія	361
I. Поли-сульфокислоты	362
II. Полигалогидныя соединенія	362
III. Многоатомные фенолы	363
IV. Хиноны	364
V. Полинитросоединенія	366
VI. Многоатомныя амидосоединенія и ихъ производныя	368
VII. Многоосновныя кислоты	372
Соединенія съ неодинаковыми группами замѣщенія	377
Опредѣленіе положенія группъ замѣщенія въ ароматическихъ соединеніяхъ	392
Взаимное вліяніе вступающихъ группъ замѣщенія	400
Гидроароматическія соединенія	402
Бензольныя ядра, связанныя между собою при помощи углерода	418
Соединенныя бензольныя кольца	425
I. Нафталинъ $C_{10}H_8$	426
II. Антраценъ $C_{14}H_{10}$	433
III. Фенантренъ $C_{14}H_{10}$	439

Гетероциклическія соединенія.

Стран.

I. Пиридинъ C_5H_5N	441
II. Фурфуранъ C_4H_4O	447
III. Пирролъ C_4H_5N	450
IV. Тиофенъ C_4H_4S	452
V. Гидразолъ	454

Соединеніе бензольныхъ ядеръ съ гетероциклическими ядрами.

I. Хинолинъ C_9H_7N	456
II. Изохинолинъ C_9H_7N	458
III. Надолъ C_9H_7N	459
Алкалоиды	463
<hr/>		
Предметный указатель	472

Введение.

1 Органической химией называется химия углеродистых соединений. В настоящее время употребление слова „органический“ не соответствует уже состоянию наших знаний. Это словопотребление ведет свое начало от того времени начала девятнадцатого столетия когда полагали, что химическія соединения, получающіяся въ организмѣ животныхъ и растений, могутъ образоваться только подъ дѣйствіемъ, особой эндагонной силы, жизненной силы. Безсильности попытокъ подумить искусственнымъ путемъ такія „органическія“ соединения привели къ представлению, въ справедливости котораго почти до 1840 года вообще были убѣждены настолько, что, напримѣръ, еще Берцеліусъ полагать, что существуетъ очень слабая надежда опредѣлить причины, благодаря которымъ вещества въ живыхъ организмѣхъ подчиняются, повидному, другимъ законамъ, чѣмъ въ неодушевленной природѣ. Въ то время органическая химія ограничивалась работами надъ соединениями, встречающимися въ тѣлахъ животныхъ и растений, и надъ тѣми болѣе или менѣе сложными продуктами распада, которые могли быть получены изъ этихъ соединений при помощи разнообразныхъ вспомогательныхъ средствъ. Между ними были и такія, которыя не встрѣчаются въ неодушевленной природѣ, все же получить сложное тѣло изъ его продуктовъ распада или получить органическое соединение помимо организма искусственнымъ путемъ (синтетически) считалось невозможнымъ.

Велеръ уже въ 1828 году получалъ изъ неорганическаго органическое соединение, мочевины, представляющую собою продуктъ естественнаго обмѣна веществъ въ организмѣ животныхъ. Но этому открытію придавали мало значенія такъ какъ полагали, что мочевины стоятъ какъ разъ на границѣ между органическими и неорганическими соединениями. И дѣйствительно синтезъ мочевины долгое время оставался единственнымъ хорошо извѣстнымъ примѣромъ этого рода. Только въ срединѣ девятнадцатаго столѣтія участились такія наблюденія. Синтезъ уксусной кислоты Кольбе, а также синтезъ многихъ другихъ веществъ, напр.,

полученіе жировъ Бертло, укрѣпляли постепенно складывавшееся воззрѣніе, что въ одушевленной и неодушевленной природѣ дѣйствуютъ одинаковые законы.

Хотя этими синтезами устранилось установившееся раньше принципиальное различіе между органической и неорганической химіей, но старое обозначеніе осталось. Наблюдаете, что почти всѣ соединенія, получающіяся въ животномъ или растительномъ организмѣ, содержатъ углеродъ, пошло къ тому, что подъ органической химіей стали понимать химию углеродистыхъ соединеній.

Вслѣдствіе безчисленныхъ открытій, сдѣланныхъ въ Германіи главнымъ образомъ Либихомъ, Велеромъ и ихъ учениками, а во Франціи Дюма, Лораномъ и Жераромъ, органическая химія постепенно приобрѣла совершенно новую форму. Прежнее распредѣленіе соединеній по группамъ родственного происхожденія (химія растений, химія животныхъ) или по группамъ соединеній, имѣющихъ отдѣльныя общія свойства (напр. растительныя кислоты, растительныя основанія, индифферентныя растительныя вещества), пало и было замѣнено другимъ, болѣе рациональнымъ распредѣленіемъ, постепенно разавившимся до того, которымъ мы пользуемся теперь.

2. Большое число произведенныхъ до сихъ поръ синтезовъ позволяетъ надѣяться, что изслѣдователямъ удастся получить искусственнымъ путемъ всѣ, даже самыя сложныя углеродистыя соединенія (напр., бѣлки). Вслѣдствіе этого является вопросъ, нужно ли все же рассматривать углеродистыя соединенія, какъ особый отдѣлъ химіи. Отвѣтъ можетъ быть только утвердительнымъ, главнымъ образомъ, по двумъ причинамъ. Прежде всего потому, что число пѣвѣстныхъ углеродистыхъ соединеній очень велико. Оно уже теперь превосходитъ 100000 и болѣе числа соединеній всѣхъ остальныхъ элементовъ, вѣятыхъ выѣтъ¹⁾. Во-вторыхъ потому, что углеродистыя соединенія обладаютъ особенностями, которыя или совсѣмъ не наблюдаются у соединеній другихъ элементовъ, или наблюдаются по меньшей мѣрѣ въ очень ограниченной степени. Въ то время, напримѣръ, какъ многія неорганическія соединенія выдерживаютъ, не разлагаясь, высокую температуру, углеродистыя соединенія почти безъ исключенія разлагаются при накаливаніи: они вообще проявляютъ меньшую устойчивость противъ физическихъ и химическихъ влѣдствій, чѣмъ неорганическія вещества. Поэтому при изслѣдованіяхъ углеродистыхъ соединеній должны примѣняться методы, отличные отъ методовъ изслѣдованія неорганическихъ веществъ.

1) Въ лексиконѣ углеродистыхъ соединеній Рихтера и въ трехъ къ нему дополненіяхъ приведено 112164 соединенія.

Дальтйшей особенностью углеродистых соединений является то, что многя углеродистыя соединения, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинъ и тотъ же частичный вѣсъ, обладаютъ совершенно различными химическими и физическими свойствами. Такъ, напримѣръ, подъ формулой $C_2H_{10}O$, до 1900 года было извѣстно 82 такихъ соединенія. Это явленіе, называемое изомеріей, почти совершенно отсутствуетъ въ неорганической химіи. Поэтому необходимо изслѣдовать, отъ чего оно зависитъ.

Вслѣдствіе всего этого кажется полезнымъ и далѣе разсматривать углеродистыя соединенія отдѣльно, сами по себѣ.

Качественный и количественный анализ органических соединений.

3. Опыт показывает, что въ большинствѣ соединений углерода содержится только очень малое число другихъ элементовъ. Это главнымъ образомъ водородъ, кислородъ и азотъ. Соединения съ галогенами не такъ часты и еще меньше число соединений, содержащихъ стронцій или фосфоръ. Хотя известны углеродистыя соединения, въ которыхъ находятся и остальные элементы, но число ихъ крайне мало въ сравненіи съ большимъ числомъ соединений съ названными элементами. Соединения нѣкоторыхъ элементовъ съ углеродомъ совершенно неизвестны.

Для того, чтобы опредѣлить родъ входящихъ въ соединеніе элементовъ, является необходимымъ произвести качественный анализъ. Для углеродистыхъ соединений онъ теоретически очень простъ: ихъ подвергаютъ окисленію. Углеродъ сгораетъ въ углекислоту, которая узнается по производимой ею мутн при пропусканіи въ известковую воду, водородъ окисляется въ воду, азотъ выделяется въ газообразномъ состояніи; стронцій и фосфоръ переходятъ соответственно въ стронію и фосфорную кислоты. Если органическое соединеніе содержитъ галогены, то окисленіе его ведутъ въ присутствіи азотнокислаго серебра (азинага), при чемъ получается галогидное серебро. Другие элементы получаютъ послѣ окисленія также въ формѣ легко опредѣляемыхъ соединений. Это превращеніе въ неорганическія соединенія имѣетъ слѣдующую цѣль: при раствореніи органическаго соединенія, если это возможно, въ водѣ элементы, изъ которыхъ оно состоитъ, не переходятъ въ состояніе ионъ при окисленіи же они или прямо переходятъ въ ионизированное состояніе, или же соединяются съ кислородомъ въ ионизированныя группы (CO_2 , SO_4 и т. д.) Только тогда ихъ можно опредѣлить при помощи употребительныхъ неорганическихъ реакцій.

Окисленіе производится различнымъ образомъ и способъ его зависитъ отъ химическихъ свойствъ элемента, который хотять найти. Если дѣло идетъ объ опредѣленіи углерода, кислорода и азота, то чаще всего примѣняется окисъ мѣди. Вещество смѣшивается съ нею и эта смѣсь накаливается въ запаянной съ одного конца стеклянной трубкѣ. Кислородъ окиси мѣди окисляетъ углеродъ и водородъ. Азотъ выделяется въ газо-

образомъ состояніи. Для его опредѣленія поступаютъ такъ же, какъ при количественномъ опредѣленіи азота (см. ниже). Для опредѣленія галогидовъ, серы, фосфора и т. д. гораздо практичнѣе окислять испытуемое вещество концентрированной азотной кислотой въ запаянной трубкѣ.

Качественное испытаніе посредствомъ окисленія представляетъ собою обычный методъ, оно всегда можетъ быть примѣнено и даетъ вполнѣ надежные результаты. Конечно, известны и другіе способы, которые во многихъ случаяхъ ведутъ къ цѣли быстрѣе и проще. Но если предполагаемый элементъ не найденъ при помощи одного изъ этихъ способовъ, и въ то же время нельзя быть вполнѣ увѣреннымъ, что его действительно нѣтъ, то способъ окисленія рѣшаетъ окончательно вопросъ.

Содержаніе углерода можетъ быть въ большинствѣ случаевъ обнаружено при нагреваніи вещества безъ доступа воздуха (сухая перегонка). Ч. его проходить выдѣленіе аморфнаго углерода (субулинсане) или развиваются пары, которые по ихъ запаху или, напримѣръ, по тому, что они, будучи зажжены, горятъ конящимъ пламенемъ, признають за углеводородистыя соединенія.

4. Азотъ многихъ органическихъ соединеній можетъ быть переведенъ въ аммиакъ при накалываніи вещества съ натриевой известью или концентрированной серной кислотой. Другой, часто употребляемый способъ, введенный Лассенемъ (Lassaigne), состоитъ въ томъ, что испытуемое вещество накалываютъ съ нѣсколькими кусочками калия или натри въ узкой пробиркѣ изъ тугоплавкаго стекла. Если соединеніе содержитъ азотъ, то при сплавленіи образуется щавелеватый натрій (калій), легко открываемый переведеніемъ его въ берлинскую лазурь.

5. Галогиды (хлоръ, бромъ и іодъ) превращаются при накалываніи вещества съ негашеной известью, озясью калыця, въ галогидныя соединенія калыця. Очень чувствительный способъ опредѣленія хлора и брома состоитъ въ томъ, что небольшое количество вещества вносится вмѣстѣ съ окислю мѣди въ негнѣнщающееся пламя бунзеновской горѣлки. При этомъ образуется галогидное соединеніе мѣди которое улетучивается и окрашиваетъ пламя въ прѣкрасный зеленый цвѣтъ. Оба способа примѣняемы всегда.

Сѣру можно опредѣлить, сплавивъ вещество съ кусочкомъ натрія въ узкой пробирной трубкѣ. При этомъ образуется сернистый натрій, который прежде всего опредѣляется тѣмъ, что оставшую сплавленную массу кладутъ на чистую серебряную монету и смачиваютъ водою, при чемъ συμβаетъ же происходить образованіе сернистаго серебра въ видѣ чернаго пятна на монетѣ.

Способы качественного опредѣленія кислорода неизвѣстны. Его присутствіе опредѣляется только количественнымъ анализомъ.

6. После того, какъ качественнымъ анализомъ опредѣлены входящія въ составъ вещества элементы, примѣняется количественный анализъ, т. е. опредѣленіе содержащихся въ соединеніи количествъ отдѣльных элементовъ. Въ неорганической химіи способы, примѣняемые



Суммильный аппаратъ

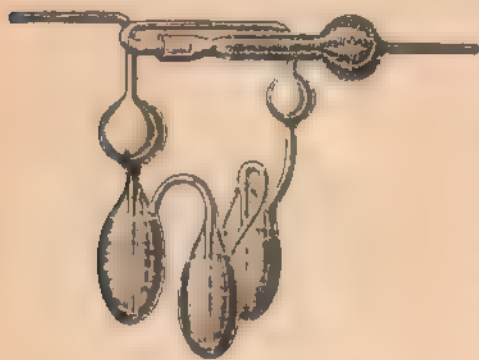
Всасывающій приборъ.

Фиг. 1.—Элементарный анализъ.

въ качественномъ анализѣ, обыкновенно сильно отличаются отъ методовъ количественнаго анализа, въ органической химіи методы обоихъ видовъ изслѣдованія въ принципѣ одинаковы, такъ какъ для количественнаго анализа органическаго соединенія примѣняютъ также окисленіе.

Опредѣленіе углерода и водорода производится всегда въ одинъ приемъ. Еще и теперь примѣняемый для этого способъ сжиганія, такъ называемый элементарный анализъ, выработанъ главнымъ образомъ Либихомъ. Онъ производится по большей части такъ, какъ указано дальше (фиг. 1). Въ сжигательной печи *O* лежитъ на желобѣ открытая съ обоихъ концовъ трубка *ab* изъ толстостѣннаго стекла (на фиг. 1

показана отдѣльно надъ печью). Эта трубка почти на двѣ трети насыпана крупными кусочками окиси мѣди *ff*. Въ свободную часть трубки вдвигается фарфоровая или мѣдная лодочка *d*, содержащая отвѣшенное количество испытуемаго вещества. За нею вводится въ трубку окисленная мѣдная спираль *e* (свернутая изъ мѣдной проволоочной сѣтки). Конецъ трубки *a* соединяютъ съ суммильнымъ аппаратомъ *g, h, i*, въ которомъ



Фиг. 2.—Капнаппаратъ.

необходимый для сжиганія токъ воздуха или кислорода освобождается отъ углекислоты и водяныхъ паровъ (въ *g* находится крѣпкій рас-

творъ бѣлаго кали. въ h —натристая известь и въ i хлористый кальцій). Другой конецъ b трубки для сжигания соединяють со взвѣшенной U-образной трубкой l , наполненной кусками хлористаго кальция, въ которой задерживается образующаяся при сжигании вещества вода: въ свою очередь эта трубка соединена со взвѣшеннымъ калпашапаратомъ m , гдѣ образующаяся при сторанн углеислота поглощается крѣпкимъ растворомъ бѣлаго кали. Фиг. 2 дастъ изображеніе послѣдняго. Газы выступаютъ съ вѣа въ аппаратъ проходить черезъ три наполненные калиемъ щелокомъ шарика и уходятъ изъ него по трубкѣ, наполненной натристой известью.

Объединившись, что соединительные каучуки не пропускаютъ воздуха, пропускаютъ черезъ весь аппаратъ слабый токъ воздуха изъ сушильнаго аппарата, послѣ этого накачиваютъ трубку для сжигания осторожнымъ накачиваньемъ того мѣста, гдѣ находится лодочка, сжигается содержащееся въ лодочкѣ вещество, тогда вмѣсто тока воздуха пропускаютъ черезъ аппаратъ токъ кислорода. Раскаленнымъ докрасна окисью мѣди углеродъ окисляется въ углеислоту, а водородъ въ воду. Пропусканіемъ кислорода достигается полное стораніе оставшихся частичекъ угля. Увеличеніе вѣса хлоральцевой трубки и калпашапарата даетъ количества образовавшихся воды и углеислота, откуда вычисляется, какое количество углерода и водорода содержало употребленное для сжигания количество вещества.

Если вещество содержитъ азотъ или галогены то въ конецъ b трубки, обращенный къ подотительному аппарату, вдвигаютъ возстановленную мѣдную спираль. Раскаленная мѣдь разлагаетъ получающееся окислы азота (которые иначе остались бы въ калпашапаратѣ и были бы взвѣшены вмѣстѣ съ O_2) и удерживаетъ галогены, соединяясь съ ними. Для удержанія галогеновъ лучше пользоваться серебряной спиралью.

Въ вышеописанномъ приведенъ только принципъ элементарнаго анализа. На практикѣ способы его сильно видоизмѣняются. Напримеръ вещества трудно сторановыя (сѣрнистая, хромовая и т.п.) свѣдомъ такъ какъ отъ недостатка слабо окислительнаго обралома (того же окислителя) рѣзнятъ три вещества, содержащихъ сію тогда три сжиганія образуется (трехкратный свѣдѣнь переставляемъ три температурѣ каждаго тогда ~~какъ~~ при сжиганн съ окисью мѣди послѣдняя съ сѣрнистымъ азотомъ и близъ съ подотитель въ калпашапаратѣ). Другой способъ задержанія (три-тато азидрида состоитъ въ томъ что у конца l (и помѣщаются слой перекиси свинца PbO_2) и удержано нагриваютъ ее тогда SO_2 задерживается нацѣло и образуется $PbSO_4$.

7. Опредѣленіе азота производится теперь по большей части посредствомъ аппарата подобнаго вышеописанному аппарату для элементарнаго анализа. Сушильный аппаратъ g , h , i замѣняется аппаратомъ, доставляющимъ углеислоту, передъ началомъ сжиганія весь воздухъ изъ трубки вытѣняется углекислотою. Подотительные аппараты замѣняются

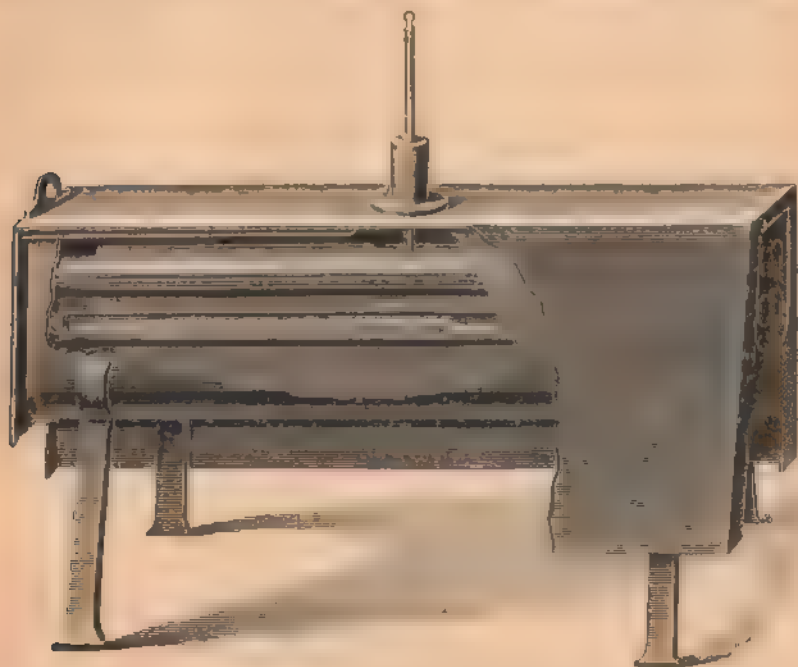
трубкой, отводящей свободный азот. Вытѣснивъ изъ трубки воздухъ и раскативъ въ достаточной мѣрѣ уѣдную спираль и передній стѣй окиси мѣди, начинаютъ сжиганіе вытѣкающей газъ отводить въ градуированную трубку (измѣрительную трубку), открытую съ одного конца, трубка наполняется ртутью и погружается открытымъ концомъ въ ртуть, а газъ въ нее вводится и некоторое количество крякаго капеваго щелоча, надъ которымъ и собирается газъ. Кислотный щелокъ служитъ для поглощенія углекислоты. Образовавшіеся окиси азота разлагаются мѣдной возста-новленной спиралью. По окончаніи сжиганія углекислота снова протон-сится черезъ трубку для сдѣлала для того чтобы вытѣснить оставшіеся тамъ азотъ въ измѣрительную трубку.

Послѣднюю перевернуть выверъ съ находящимися въ ней ртутью, щелочомъ и азотомъ въ широкій или открытый возду цинциръ, ртуть и щелокъ вытѣкающей въ дою изъ трубки отсчитывается къ нѣско кубиче-скимъ сантиметрамъ азотъ опрѣ-мъ измѣрительную трубку держать такъ, чтобы уровень воды внутри и вна ея быть на одной высотѣ и по нему опредѣляють содержание азота въ соединеніи.

Во многихъ случаяхъ для опредѣленія азота пользуются методомъ, открытымъ Кюпперомъ и усовершеннымъ Вильфартомъ. Онъ основанъ на томъ что во многихъ органическихъ азотистыхъ соединеніяхъ азотъ можно надѣло перевести въ аммиакъ нѣтъвая ихъ воспроиз-водительное время съ концентрированной серной кислотой въ присут-ствии небольшого количества анида фосфорной кислоты и одной капли ртути; конечно, ртуть при этомъ растворяется. Но большей части сначала масса кипитъ вследствие обугливанія но при дальнейшемъ нагреваніи въ теченіе одного или двухъ часовъ жидкость снова дѣлается совершенно безвѣдной. Углеродъ окисляется тогда водной окисью азота, которую серной кислотой окисление не удается прихотисемъ раствор соли, которая здѣсь вѣроятно играетъ роль „перехватчика кислорода“, превра-щаясь изъ солей окиси въ соли катионъ которая зѣтъ кипицей кне-лотой снова переходя въ сои окиси. Когда жидкость обезвѣживается, ее охлаждають, разбавляють водою приивають къ ней избытокъ бдкато-баш или нитрата, перегоняють аммиакъ въ опредѣленное количество кислоты и индикатора. Титрованиемъ еще дѣлають какъ количество амми-ака, такъ и содержание азота въ веществѣ. Этотъ прекрасный и удобный методъ, однако, не примѣнимъ вообще къ соединеніямъ, въ которыхъ азотъ связанъ съ кислородомъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ азотъ только частью переходитъ въ аммиакъ.

8. Газонды можно опредѣлять или по способу Либиха или по способу Каруза. Первый состоитъ въ прокаливаніи вещества съ не-гашеной известью, окисью катионъ при способѣ Каруса вещество под-

вергается действию высокой температуры въ запаянной стеклянной трубкѣ съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты и кусочкомъ азотно-кислого серебра. Нагревание производится въ специальной печи (фиг. 3),



Фиг. 3.—Печь для нагреванія.

гдѣ запаянная стеклянная трубка помещается въ толстостѣнные, закрытыя съ одного конца жестяные цилиндры, устроенныя такъ, что при взрывѣ стеклянной трубки не можетъ быть никакой опасности для экспериментатора.

Способъ Каруса можетъ применяться также для опредѣленія свѣра, фосфора и т. д. Летучія вещества, содержащая галогены, свѣру или фосфоръ, сплавливаются для окисленія съ бѣлыми камн при прибавленіи селитры въ серебряномъ тиглѣ¹⁾.

9 Выше изложено, какъ посредствомъ количественнаго анализа органическаго соединенія опредѣляется количество содержащихся въ немъ отдѣльных элементовъ. Результатъ этихъ опредѣленій выражается въ процентахъ. Если сумма этихъ процентныхъ чиселъ очень близка къ 100, то изъ этого заключаютъ, что въ соединеніи нѣтъ болѣе

¹⁾ Вслѣдствіе близости аналитическихъ методовъ разсмотрѣнныхъ здѣсь мы кратко только гавимъ у Паттерсона въ его "Практич. аналитикѣ по органической химіи".

никаких элементов. Если же сумма эта отличается от 100, то должен быть еще элемент, не определенный анализом, потому что для его открытия не найдено еще способа. Элемент этот кieselрод. Процентное содержание кислорода в соединении определяется вычитанием суммы процентных чисел других элементов из 100. Способ этот имеет то неудобство, что и все ошибки, произведенны при определении других элементов, вносятся в процентное число содержания кислорода, определяемое вычитанием.

Содержание углерода, определяемого по тому способу, не боится даже очень сильной окислительности, потому что через различный метод окисления парапроходит, углекислота, небольшое количество углекислоты с парами водорода получается по анализу болей части, выделенной. Если же эти так сказать окислительные процессы и только в болей части, то может быть, окислительная способность в действительности при анализе она отдает не только воды, но и ошибки частью компенсируются, так что при анализе содержание кислорода в действительности уменьшается.

Затем из данных анализа должна быть вычислена формула соединения. С этой целью числа, показывающие процентное содержание элементов в соединении, делятся на атомные веса этих элементов; полученные этим путем числа показывают, в каком отношении между собою находятся входящие в соединение элементы.

Несколько примеров такого расчета поясняют это лучше:

1. При анализе вещества получены следующие числа:

a) 0,2581 гр. вещества дали 0,7654 гр. CO_2 и 0,1623 гр. H_2O

b) 0,2170 " " " 0,6414 " " " 0,1360 " " "

Принимая во внимание, что в 44 атомных частях CO_2 содержится 12 атомных частей C и в 18 частях воды 2 атомных части H, нужно для определения количества C полученный вес CO_2 умножить на $\frac{12}{44} = \frac{3}{11}$, а для определения количества H — полученный вес H_2O умножить на $\frac{2}{9} = \frac{1}{4.5}$.

Произведя эти расчеты, получим:

a) в 0,2581 гр. вещества содержится 0,2087 гр. C и 0,0181 гр. H

b) " 0,2170 " " " 0,1749 " " " 0,0151 " " "

Полученные таким образом числа для C и H делять на величину, соответствующую для анализа вещества и умножать на 100.

Получается:

a) 80,90% C и 6,98% H,

b) 80,61% " " 6,90% " "

Так как сумма C + H для a) = 87,78 и для b) = 87,51 то следует, что вещество содержит кислород. Процентное содержание этого элемента находится вычитанием C + H из 100 следовательно содержание его для анализа a) равно 12,22% для b) = 12,49%.

Среднее из двух анализов дает для состава вещества следующие процентные числа:

C 80,70

H — 6,94

O — 12,36

Атомный вес углерода—12 водорода 1 и кислорода—16 для того, чтобы определить, в каком отношении друг к другу находясь в соединении атомы элементов, процентные числа полученных делят на атомные веса элементов.

При этом получают:

$$C=6.74 \quad H=6.94 \quad O=0.77$$

Так как атомы неделимы и не могут распадаться на части, то всякое соединение не может содержать меньше одного целого атома каждого элемента. Чтобы получить целые числа, делят вышеприведенные числа на меньшее из них, в данном случае на 0.77, т. е. на 1, а другие числа будут:

$$C=8.74; \quad H=9.01; \quad O=1.$$

Откуда видно, что отношение чисел атомных очень близко к 9:9:1 что приводит к формуле C_9H_9O . Если обратнo делят расчет на содержание C и O для вещества этого состава, то получим:

$$C=81.17 \quad H=6.82 \quad O=12.01,$$

величины очень близко подходящая к средним значениям полученным из двух анализов:

$$C=80.70; \quad H=6.94; \quad O=12.36.$$

Следовательно простейшая формула этого соединения, которая может быть выведена из анализа эмпирической формула следующая:



2. Анализ азотистого соединения дал следующие числа:

0.2169 гр. вещества дал 0.0680 гр. воды и 0.5170 углекислоты.

0.2218 „ „ „ „ 17.4 куб. сант. азота, измеренного надъ водой при 6° C. и 672 мм. давления по барометру.

Вес азота вычисляется следующим образом: так как опытным путем водянными парами то нужно вычесть из показания барометра давление водяных паров для того, чтобы определить давление под которым находится сам азот. При 6° C. давление пара равно 70 мм. Следовательно, давление, под которым находится азот равно 762—7=755 мм. 1 куб. сант. азота при 0° и 760 мм. весит 1.2592 мг. При 755 мм. и 6° C. азот его в миллиграммах будет:

$$\frac{1.2592}{1+0.00367} \cdot \frac{755}{760} = 1.2211 \text{ мг.}$$

Следовательно полученное 17.4 куб. сант. азота весит $1.2211 \times 17.4 = 21.25$ мг., откуда процентное содержание азота определяется в 9.58.

Тем же способом, как описано в предыдущем примере, для углерода и водорода находят цифры: C—65.00; H—3.51.

Сумма процентных чисел для C, H и N равно 78.09, откуда следует что содержание кислорода равно 21.91%. Значит, процентный состав соединения по анализу выразится:

$$\begin{aligned} C &= 65.00 \\ H &= 3.51 \\ N &= 9.58 \\ O &= 21.91. \end{aligned}$$

Для эти величины на атомные веса найденных элементов, получают:

$$C=5.42 \quad H=3.51 \quad N=0.68 \quad O=1.17$$

Разделив эти величины для получения целых чисел на 0.68, получим:

$$C=7.9 \quad H=5.1 \quad N=1 \quad O=2.0,$$

числа, очень близко подходящая к формуле C_8H_5NO .

Если сдѣлать пересчетъ этой формулы на процентный составъ, то найдемъ
 $C=65,31$ $H=3,40$ $N=9,52$,
 числа, согласующіяся съ данными анализа.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса.

10. Анализъ даетъ возможность узнать только эмпирическую, но не молекулярную формулу соединения; соединение, выражаемое формулой C_6H_6O , имѣетъ такой же процентный составъ, какъ и соединеніе, имѣющее формулу $(C_6H_6O)_x$. Узнавши при помощи анализа качественный и количественный составъ соединенія, нужно еще опредѣлить его молекулярный вѣсъ.

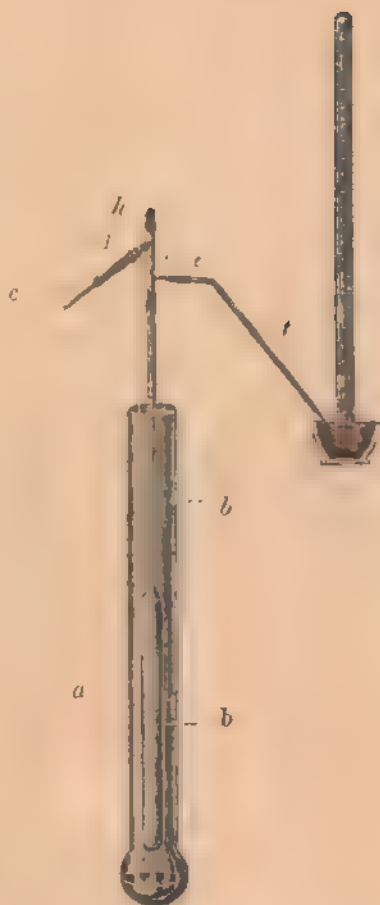
Уже идя чисто химическимъ путемъ, можно найти тогда отпавленія для опредѣленія нѣкоторой минимальной величины молекулярнаго вѣса. Такъ, эмпирическая формула бензола C_6H_6 но изъ бензола легко получается соединеніе C_6H_5Br въ которомъ одна шестая часть водорода замѣнена бромомъ и которое легко снова восстанавливается въ бензолъ. Отсюда слѣдуетъ, что для бензола является соответствующей, но меньшей мѣрь формула C_6H_6 , но она можетъ быть и $C_{12}H_{12}$, вообще $(C_6H_6)_x$ — бромированное соединеніе будетъ тогда имѣть формулу $(C_6H_5Br)_x$. Если мы примемъ формулу бензола C_6H_6 , то формула бромистаго соединенія была бы C_6H_5Br . Было бы удивительно, если прямо два водородныхъ атома замѣняются бромомъ, и можно было бы попытаться получить соединеніе $C_6H_4Br_2$. Если эти попытки не приводятъ къ желательному результату, то болѣе простая формула C_6H_5Br становится вѣроятнѣе, но она не была бы вполне очевидной, такъ какъ случайно могли быть не созданы такіе условия, при которыхъ могло образоваться $C_6H_4Br_2$. Чисто химическимъ путемъ дать такимъ образомъ только то, что формула бензола не можетъ быть меньше, чѣмъ C_6H_6 . Вопросъ о томъ, не составляетъ ли она кратное этой формулы, остается открытымъ.

11. Для болѣе точнаго опредѣленія молекулярнаго вѣса приходится потому пользоваться другими, физическими методами основанными на опредѣленіи удѣльнаго вѣса вещества въ газообразномъ состояніи (плотность газа или пара), или на опредѣленіи различныхъ измѣримыхъ свойствъ разбавленныхъ растворовъ веществъ, такъ какъ свойства эти находятся въ теоретической зависимости отъ осмотическаго давления. Теоретическія основы осмотическаго давления изложены въ пп. **40** **43** „Неорганической химіи“ поэтому здѣсь будетъ совершенно достаточно разъяснить практическіе приемы опредѣленія молекулярнаго вѣса по этимъ методамъ.

Для того, чтобы вычислить плотность (т. е. удѣльный вѣсъ въ газообразномъ состояніи), нужно знать четыре величины: 1) вѣсъ количества

вещества, превращеннаго въ парь; 2) объемъ занимаемаго паромъ пространства; 3) температуру, при которой объемъ отсчитывается на градуированной трубкѣ; 4) давление, подъ которымъ находится парь.

Обыкновенно плотность пара опредѣляется по способу Виктора Мейера, такъ называемому мейеровскому способу вытѣсненія воздуха. Употребляемый при этомъ аппаратъ (фиг. 4) состоитъ изъ содержащаго воздухъ сосуда *b*, вытянутаго вверху въ трубку около 4 мм діаметромъ, затыкаемую пробкой. Цилиндрическая часть сосуда содержитъ около 200 куб. сант. Снизу эта цилиндрическая часть запаяна. Вверху находится отводная трубка *i e f*, конецъ которой опущенъ въ воду. Сосудъ отчасти погруженъ въ широкій стеклянный (или металлическій) сосудъ *a*, въ который наливается жидкость, точка кипѣнія которой выше



Фиг. 4.—Опредѣленіе плотности пара по способу Виктора Мейера.
(Методъ вытѣсненія воздуха).

точки кипѣнія вещества, плотность пара ко ораго хотѣть опредѣлить. Эту жидкость доводятъ до кипѣнія. Вълѣдствіе этого воздухъ въ сосудѣ *b* расширяется. Скоро наступаетъ такой моментъ, когда и въ отводной трубкѣ перестаютъ выдѣляться пузырьки, такъ какъ температура воздуха въ широкой части дѣлается постоянной, приблизительно равной температурѣ пара кипящей жидкости. Тогда на конецъ отводной трубки *i e f* наставляется измѣрительная трубка *g*, наполненная водою, пробка вынимается, отвѣшенное количество испаряемаго вещества (находящееся въ стеклянной трубкѣ) вбрасывается въ сосудъ *b* и непосредственно за этимъ пробка снова плотно замыкается. Вещество быстро испаряется въ нагрѣтой широкой части

сосуда b и объем воздуха, соответствующий объему пара этого вещества, вытесняется из сосуда b через трубку $i e f$ в измерительную трубку g . Тогда как воздух в нагретой части сосуда имеет температуру сосуда a , в измерительной трубке он принимает температуру окружающего пространства. Отчитанный на измерительной трубке объем воздуха соответствует тому объему отвлеченного количества вещества, который оно заняло бы в газообразном состоянии, если бы его можно было превратить в газ при обыкновенной температуре и атмосферном давлении.

По своей простоте этот способ не оставляет желать ничего лучшего. При этом он имеет еще то громадное преимущество перед другими, что для расчета совершенно не нужно знать температуры, до которой нагреть аппарат. Нужно только, чтобы температура в течение короткого времени, пока ведется опыт, была постоянной.

Расчет производится следующим образом: отвлечено g мг. вещества, которое дали V куб. сант. воздуха (измеренного над водой при равных уровнях внутри и вне трубки: пусть высота барометра будет H , температура t и давление водяного пара при этой температуре b . Следовательно g мг. вещества занимают при давлении $H - b$ мм. и t' объем V куб. сант., так что при этих условиях в единице объема (1 к. с.) содержится $\frac{g}{V}$ мг. вещества.

1 куб. сант. водорода при $H - b$ мм. давления и температуре t^0 весит

$$\frac{0,0895}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H - b}{760}$$

откуда для плотности паров D (принимая водород за единицу) получаем:

$$D = \frac{g}{V} \cdot \frac{1 + 0,00367 t}{0,0895} \cdot \frac{716}{H - b}.$$

Способ Виктора Мейера не может применяться, если испытуемое вещество разлагается при кипении при обыкновенном давлении. Такие вещества могут быть иногда переведены в газообразное состояние без разложения при меньшем давлении. Для определения плотности их пара пользуются способом А. В. фон-Гофмана, который был во всеобщем употреблении до открытия способа Виктора Мейера. По способу Гофмана отвлеченное количество вещества в очень маленькой колбочке с припаянной пробкой вводится в безвоздушное пространство барометрической трубки и там превращается в пар. Трубка окружена стеклянной оболочкой по которой пропускаются пары кипящей жидкости, точка кипения которой лежит выше точки кипения испытуемой жидкости. Объем пара, определяемое по высоте ртутного столба давление его и температура служат для определения плотности пара.

12. Затѣмъ въ настоящее время для опредѣленія молекулярнаго вѣса органическихъ веществъ пользуются методами второго рода, основанными на законахъ осмотическаго давленія разбавленныхъ растворовъ. Они состоятъ въ томъ, что опредѣляется пониженіе точки кипѣнія разбавленнаго раствора даннаго вещества сравнительно съ точкой замерзанія или кипѣнія чистаго растворителя.

Слѣдовательно, при производствѣ опыта сначала опредѣляется точка замерзанія (или кипѣнія) вещества, которое будетъ служить растворителемъ, напр., точка замерзанія фенола. Затѣмъ опредѣляютъ пониженіе точки замерзанія раствора, содержащаго граммъ-молекулу вещества, частичный вѣсъ котораго извѣстенъ въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ (а, слѣдовательно, въ опредѣленномъ объемѣ) растворителя.

При раствореніи граммъ-молекулы какого бы то ни было вещества въ одинаковомъ объемѣ фенола пониженіе точки замерзанія будетъ одно и то же. Слѣдовательно, пониженіе точки замерзанія произведеное граммъ-молекулой любого вещества, для каждаго даннаго растворителя есть величина постоянная.

Если значить, изъ какого-нибудь вещества, молекулярный вѣсъ M котораго неизвѣстенъ, приготовить однопроцентный растворъ въ фенолѣ и опредѣнить для этого раствора пониженіе точки замерзанія (пусть оно будетъ A), то получимъ:

$$AM = \text{Const. (постоянная величина),}$$

такъ какъ пониженіе точки замерзанія, по крайней мѣрѣ въ опредѣленныхъ границахъ, пропорционально концентрации.

Легко показать, что эта формула применима и къ повышенію точки кипѣнія. Здѣсь M единственное неизвѣстное, и можетъ быть отсюда вычислено. Произведеніе AM называется: „молекулярное пониженіе точки замерзанія“ или „молекулярное повышеніе точки кипѣнія“ растворителя.

Примѣръ. Если растворителемъ берется фенолъ то какъ это показали многочисленные опыты пониженіе точки замерзанія равно 75. Слѣдовательно $AM = 75$.

Предположимъ: * что у насъ есть соединеніе, эмпирическая формула котораго $C_5H_8O_2$. Пусть 0,3943 гр. этого вещества растворены въ 14,34 гр. фенола, и пониженіе точки замерзанія это 0 2,75°, а-наго раствора опредѣлено въ 0,712°. Для одно-

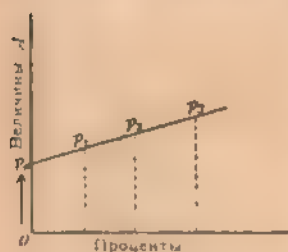
процентнаго раствора пониженіе это было бы слѣдовательно $\frac{0,712}{2,75} = 0,258^\circ$. Итакъ

$$A = 0,258, \text{ откуда молекулярный вѣсъ опредѣляется въ } \frac{75}{0,258} = 291.$$

$C_5H_8O_2$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 136, $C_{11}H_{16}O_2N_2$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 270 послѣднее число ближе всего подходитъ къ найденному молекулярно-

му вѣсу, и поэтому нужно признать, что коэффициент имѣетъ удвоенную эмпирическую формулу.

Законы осмотического давления строго вѣрны только для сильно разбавленных растворов; то же самое нужно сказать и о зависящемъ отъ этихъ законовъ уравненіи $AM = \text{const}$. Поэтому, если хотѣть вычислить точную величину M , то собственно не слѣдуетъ для опредѣленія A



Фиг. 5.

Определение A для бесконечно разбавленных растворов.

или наблюдения пользоваться растворами конечной концентрации, какъ это было въ вышеприведенномъ примѣрѣ; напротивъ, A должно быть вычислено при опредѣленіи понижения точки замерзанія крайне сильно разбавленнаго раствора. Но такъ какъ это практически невыполнимо, то Бекманъ выработалъ графическій способъ, чтобы опредѣлять A для бесконечно разбавленныхъ растворовъ и затѣмъ вводить найденную величину въ уравненіе. A опредѣляется для трехъ или четырехъ различныхъ концентрацій и полученные величины изображаются графически, какъ это показано на фиг. 5, гдѣ величины A нанесены на ординаты, а концентрации растворовъ въ процентахъ служатъ абсциссами. Бекманъ, такъ же, какъ и Ейкманъ (Eijkman) для большого количества случаевъ нашелъ, что кривая, идущая черезъ концы ординатъ, очень близка къ прямой линіи. Если ее продолжить до ординаты OA , то OP , даетъ величину A для бесконечно большого разбавленія.

13. Растворителями при опредѣленіи пониженія точки замерзанія служатъ слѣдующія вещества:

Растворитель	Точка замерзанія	Молекулярное пониженіе точки замерзанія	
		для 1 гр.	для 100 гр.
Вода	0°	19	18,9
Уксусн. кислот.	+16,5	39	38,8
Бензолъ	5	53	53
Нитробензолъ	5	70	69,5
Фенолъ	39,6	75	77
Нафталинъ	80	69	69,4
Уретанъ	49,7	51,4	—
Стеариновая к.	68	45	—
p-Толуидилъ	42,5	52,4	—

Изъ нихъ кромѣ фенола послѣднія четыре оказываются особенно удобными растворителями, такъ какъ они не гигроскопичны, точка пла-

влетія ихъ лежитъ выше обычной комнатной температуры, такъ что при работѣ съ ними не требуется примѣненія искусственнаго охлажденія льдомъ, и наконецъ потому, что ихъ постоянная имѣетъ очень большую величину.

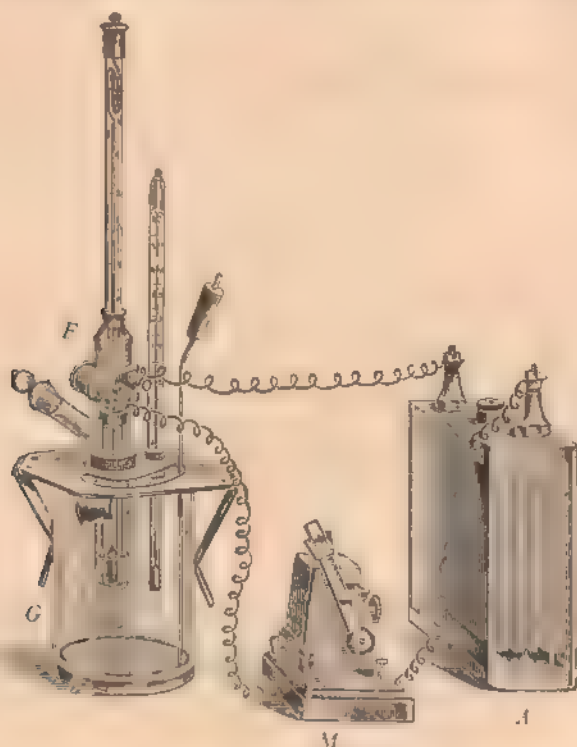
Молекулярное повышеніе точки кипѣнія обыкновенно ниже молекулярнаго пониженія точки замерзанія, какъ это показыва-
етъ слѣдующая таблица:

Растворитель	Точка кипѣнія	Молекулярное повышеніе точки кипѣнія	
		найденное	вычисленное
Вода	100°	5,1	5,2
Эфиръ	35,6	22,1	21,1
Этилов. спиртъ	78,0	11,3	11,5
Бензолъ	80,4	25,0	26,7
Хлороформъ	61	35,6	36,6
Ацетонъ	56	17,3	16,7

Числа, показанныя въ предыдущихъ таблицахъ подъ названіемъ „вычисленныхъ“, найдены по формулѣ Вантъ Гоффа $K - \frac{0,02 T^2}{W}$, гдѣ K молекулярное пониженіе точки замерзанія, соответствующее повышенію точки кипѣнія, T абсолютная температура точки плавленія (или кипѣнія) и W скрытая теплота таянія (или испаренія) на килограммъ растворителя.

14. Для практическаго опредѣленія пониженія точки замерзанія пользуются аппаратомъ Бекмана (фиг. 6). Главную составную часть его представляетъ собою широкая пробирка, снабженная для введенія испытуемаго вещества боковой трубкой. Въ пробирку опущена головка термометра, раздѣленная на сотыя доли градуса, и тамъ же находится мѣшалка, приводимая въ движеніе электрическимъ токомъ, для послѣдней цѣли служитъ маленюкый электромагнитъ E , который при замыканіи тока аккумулятора притягиваетъ удержанное на верхнемъ концѣ мѣшалки желѣзное кольцо, покрытое эмалью или платинированное для защиты отъ дѣйствія реактивовъ. При размыканіи тока мѣшалка снова падаетъ внизъ. Правильное замыканіе и размыканіе тока производится при помощи метронома M . „Трубка для замерзанія“ G находится въ широкомъ стеклянномъ сосудѣ, содержащемъ жидкость, которая охлаждаетъ растворитель до его точки замерзанія. Чтобы это охлажденіе шло равномерно, пробирку окружаютъ воздушной

оболочкой. При непрерывном помешивании раствору дают охладиться до той точки, при которой онъ начинаетъ застывать, когда въ него введено твердое (испытуемое) вещество. Затѣмъ охлаждение прекращаютъ. Ртутная нить термометра, опускавшаяся до сихъ поръ, теперь немного повышается вследствие освобождающейся скрытой теплоты и быстро дохо-



Фиг. 6.— Аппаратъ Бекмана для опредѣленія точки замерзанія

доть до нѣкоторой высшей точки, на которой и стоитъ въ течение 2—3 минутъ. Эта точка принимается за точку замерзанія раствора.

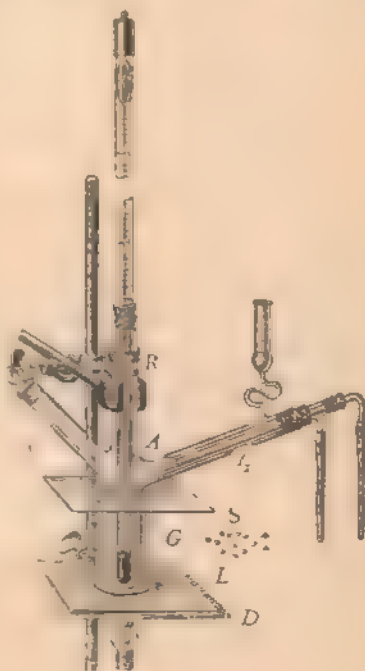
15. Для практическаго опредѣленія повышенія точки кипѣнія часто пользуются аппаратомъ, устроеннымъ также Бекманомъ (фиг. 7).

„Сосудъ для кипѣнія“ этого аппарата представляетъ собою трубка *A* съ принятыми съ боковъ тубулусами t_1 для введенія вещества и t_2 для холодильника. Въ верхнй конецъ r трубки для кипѣнія вводится термометръ. Нижнимъ концомъ трубка для кипѣнія *A* стоитъ на вырѣзѣ асбестовой пластинки *L*, на нижней сторонѣ которой прикрѣплена желѣзная сѣтка *D*. Во избѣжаніе непосредственнаго соприкосновенія труб-

ки для кипяченія съ проволочной сѣткой или огнемъ. нижняя часть ея обертывается небольшимъ слоемъ асбеста. Сосудъ этотъ защищается отъ соприкосновения съ вѣшнимъ воздухомъ воздушной оболочкой *G*, а верхняя часть аппарата отъ восходящаго тока теплаго воздуха защищается слюдяной пластинкой *S*. Для полученія равномернаго кипѣнія въ сосудъ для кипяченія бросаются одинъ за другимъ маленькіе тетраэдры изъ платиновой жести до тѣхъ поръ, пока дальнѣйшее прибавленіе не перестанетъ вызывать замѣтное (меньше 0.01°) измѣненіе точки кипѣнія.

Опредѣливши такимъ образомъ точку кипѣнія чистаго растворителя, вносятъ въ сосудъ точно отвѣшенное количество вещества. молекулярный вѣсъ котораго нужно опредѣлить, и затѣмъ снова опредѣляютъ точку кипѣнія.

Графическій способъ опредѣленія величины *A* изъ уравненія $AM = \text{Const.}$ для безконечно разведенныхъ растворовъ примѣнимъ также и здѣсь.



Фиг. 7.
Аппаратъ Бекмана для опредѣленія точки кипѣнія.

Элементъ углеродъ



16 элементъ въ трехъ различныхъ формахъ (аллотропическихъ модификацияхъ): алмазь, графитъ и аморфный уголь. Самую чистую форму послѣдняго представляетъ собою сажа. Въ „Неорг. Хим.“ п **176** объ атомѣ говорится подробно. Тамъ же („Неорг. Хим.“ п **178**) даны наиболѣе важныя соединения углерода съ металлоидами и металлами, а также и величина молекулы углерода.

Кромѣ приведенныхъ тамъ оснований, говорящихъ за то, что число атомовъ въ молекулѣ углерода должно быть очень велико, нужно присо-

вокупить еще одно наблюдение, получаемое при сравнении точек кипения углеводородов. Последние можно представить всею общей формулой $C_n H_{2n-2}$. Точка кипения этихъ веществъ относительно еще низка при довольно большихъ n и p ; она становится выше при увеличении какъ n , такъ и p . Для углерода (гдѣ $2n = p$) n должно быть очень велико, такъ какъ углеродъ улетучивается только при очень высокихъ температурахъ.

Атомность (валентность).

17. Въ „Неорг. Хим.“ (п. 76) уже разъяснено, что понимать подъ атомностью (валентностью); здѣсь достаточно упомянуть, что съ одноатомными элементами углеродъ даетъ соединения типа CX_4 . Следовательно, онъ является четырехатомнымъ.

Химическія операціи.

18. Прежде чѣмъ перейти къ описанію органическихъ соединений, является целесообразнымъ—во избѣжаніе повтореній сдѣлать краткій обзоръ важнѣйшихъ операцій, примѣняемыхъ при ихъ изготовленіи и изслѣдованіи.



Фиг. 8.
Способное
нагревание
веществъ.

Нагревание веществъ примѣняется очень часто для усиленія вѣдѣствія одного вещества на другое, такъ какъ скорость реакціи замѣтно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры („Неорг. Хим.“ п. 104). Смотря по температурѣ, до которой должна быть нагрѣта смѣсь, поступаютъ различнымъ образомъ. Если температура нагрѣвания ниже точки кипѣнія самой легкокипящей изъ взятыхъ жидкостей, то послѣднія просто смѣшиваютъ въ открытой колбѣ, опускаютъ въ смѣсь термометръ (фиг. 8) и помѣщаютъ колбу въ воздушную баню. Хорошей баней является короткій желѣзный, закрытый снизу цилиндръ, который сверху покрывается асбестовымъ картономъ съ прорѣзаннымъ въ срединѣ его отверстіемъ для горлышка колбы.

Если нужно нагрѣть смѣсь до точки кипѣнія одного изъ веществъ или даже выше этой температуры, то на колбу ставятъ Либиховскій

холодильникъ ¹⁾ (фиг. 9). Онъ состоитъ изъ стеклянной трубки *aa*, окруженной стеклянной же или металлической оболочкой, черезъ которую пропускается холодная вода. При высокихъ точкахъ кипѣнія вполне достаточно снабдить колбу длинной стеклянной трубкой, которая достаточно хорошо охлаждается окружающимъ воздухомъ (воздушный холодильникъ). Дѣйствіе этого холодильника легко прослѣдить: выходящій изъ колбы паръ (сгущается въ холодильникъ и стекаетъ обратно въ колбу (обратный холодильникъ).

Если нужно нагрѣть вещества выше ихъ точки кипѣнія, то ихъ запаиваютъ въ толстостѣнную стеклянную трубку и нагрѣваютъ послѣднюю въ стволѣхъ печи (фиг. 3).

19. Перегонка. Для нея употребляютъ аппаратъ, изображенный на фиг. 10. Часто является целесообразнымъ не употреблять деревянныхъ или каучуковыхъ пробокъ для затыканія дистиляціонной колбы, такъ какъ онѣ легко разламываются парами кипящей жидкости и производить загрязненіе ея. Если вмѣсто обыкновенной брать колбу для перегонки съ довольно длинной шейкой, то пары уходятъ по отводной трубкѣ и не соприкасаются съ пробкой.

20 Многія вещества разлагаются отъ нагрѣванія до точки кипѣнія при обыкновенномъ давленіи, но перегоняются безъ разложенія при пониженномъ, такъ какъ тогда точка кипѣнія ихъ лежитъ гораздо ниже. Для этой перегонки подъ низкимъ давленіемъ пользуются аппаратомъ, изображеннымъ на фиг. 12.

Въ *d* находится жидкость, которую нужно перегнать. Въ жидкость опускается вытянутая въ тонкое остріе стеклянная трубка *e* въ эту трубку помещается термометръ. Если затѣмъ разрядить воздухъ въ *e* передъ концомъ вододействующаго изгиба *и*, то изъ тонкаго острія пойдутъ очень медленные пузырьки воздуха. Этими устраняются толчки жидкости, которые иначе при кипѣніи жидкости подъ низкимъ давленіемъ бывають очень сильны. Эти толчки происходятъ вѣдствие того, что парообразованіе происходитъ не равномерно, а съ перерывами и сразу, при чемъ часто бываетъ перебрасыванье жидкости и можетъ даже произойти и взрывъ.



Фиг. 9
Длинный
холодильникъ

¹⁾ Изобрѣтѣнъ въ дѣйствѣ жидкости Вейселемъ въ 1771 году

колбы. Непрерывно проходящие пузырьки воздуха содѣйствуютъ равно-
мѣрному парообразованію и вмѣстѣ съ тѣмъ правильному кипѣнію. При-



Фиг. 10.—Перегонка.

емникъ *b* охлаждается струей воды *c*, *m* ртутный манометръ трехходо-
вой кранъ *a* дѣлаетъ возможнымъ впустить по окончаніи перегонки воз-

духъ въ аппаратъ или быстро прер-
вать сообщеніе между перегоннымъ
аппаратомъ и насосомъ, если вода
пойдетъ отъ насоса къ аппарату.



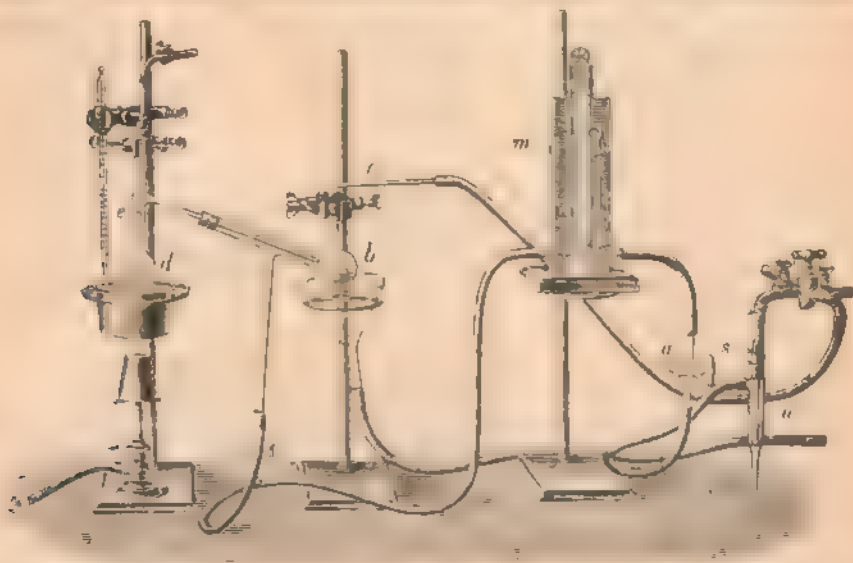
Фиг. 11.—Колба для перегонки.

100–110°, а также ту, которая кипитъ при 120–130°, то въ обѣихъ
этихъ „фракціяхъ“ уже осуществлено полное отдѣленіе компонентовъ
(сырой перегонъ), тогда какъ средняя фракція еще представляетъ собою
смѣсь почти сырую.

Чтобы произвести возможно полное отдѣленіе поступаютъ слѣду-
ющимъ образомъ: фракцію 100–110° снова перегоняютъ изъ дестилля-
ціонной колбы до тѣхъ поръ, пока термометръ не покажетъ 110°. Тогда

21. Отдѣленіе другъ отъ
друга соединеній съ различ-
ными точками кипѣнія производится
посредствомъ *фракціонной* перегон-
ки. Положимъ, что мы имѣемъ смѣсь
двухъ жидкостей, изъ которыхъ одна
кипитъ при 100°, а другая—при 130°.
При началѣ перегонки будетъ пре-
имущественно перегоняться жидкость,
кипящая при 100°, а къ концу—
кипящая при 130°. Если отдѣлить
ту часть, которая перегоняется при

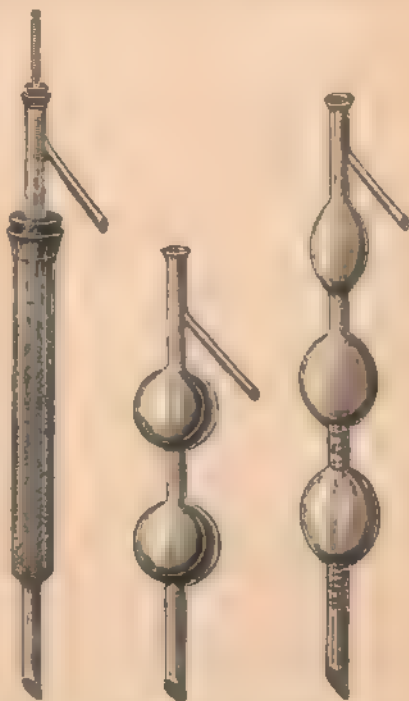
въ колбѣ еще остается нѣкоторое количество жидкости. Въ ней прибавля-



Фиг. 12.—Аппарат для перегонки для уменьшеннаго давления.

ють среднюю фракцію, нагружают до кипѣнія и мѣняютъ приемникъ только тогда, когда термометръ снова покажетъ 110° . Въ новый приемникъ перегоняютъ до тѣхъ поръ, пока термометръ не покажетъ 120° . Затѣмъ въ колбу вливаютъ фракцію, кипящую между 120 — 130° и мѣняютъ приемникъ лишь тогда, когда термометръ снова покажетъ 120° . Отдѣляющійся еще тогда погонь собираютъ отдѣльно. Повторяя этотъ приемъ нѣсколько разъ, — при чемъ полезно собирать отдѣльныя фракціи въ возможно болѣе узкихъ границахъ (температуры), т. е. увеличивать ихъ число—достигаютъ во многихъ случаяхъ почти полнаго раздѣленія.

*Отдѣленіе это можно сильно ускорить употребляя дестилляционные трубки (дефлегматоры) (фиг. 13). Онѣ насаживаются на колбу для перегонки и

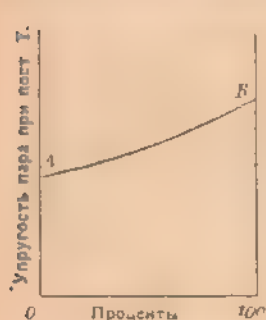


Фиг. 13.—Насадки для фракціонировки.

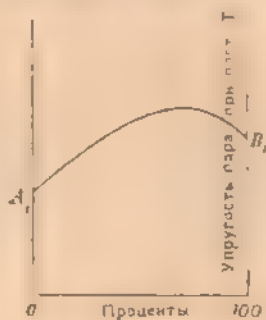
пашачены для конденсации паров, труднолетучих жидкостей. Действие дефлегматоров основывается на том, что или охлаждающая поверхность его увеличивается посредством выдутых на ней шаров, или пар ставится препятствия в виде стеклянных шариков, платиновых стоек и т. д.

22. Фракционной перегонкой можно разделять на составные части смеси летучих жидкостей. Во многом это зависит от следующих обстоятельств.

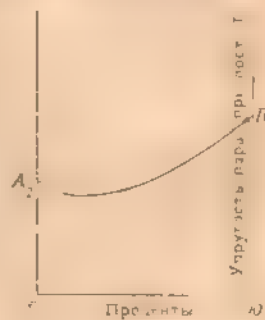
Если взять две жидкости с различным давлением паров и прибавить к одной из них в больших количествах другую, то при этой операции составной состав паров изменится, следовательно, и температура кипения смеси.



Фиг. 14.



Фиг. 15.



Фиг. 16.

Значит, что упругость пара смеси (жидкой смеси) постепенно растет или убывает до тех пор, пока при значительных отклонениях от первоначальной смеси не достигнет почти равной упругости пара этой смеси. Кривая AB (фиг. 14) дает график изменения упругости пара смеси. Упругость пара смеси может быть равна упругости пара чистых веществ, составляющих смесь, или быть больше или меньше. Если упругость пара смеси равна упругости пара чистых веществ, составляющих смесь, то смесь называется идеальной. Если упругость пара смеси больше или меньше упругости пара чистых веществ, составляющих смесь, то смесь называется неидеальной. В этом случае смесь называется азеотропной. Азеотропная смесь имеет постоянный состав и кипит при определенной температуре. В этом случае смесь называется азеотропной. В этом случае смесь называется азеотропной. В этом случае смесь называется азеотропной.

Если из двух жидкостей образуется смесь с минимальной упругостью пара, то эта смесь называется азеотропной. Если же смесь имеет максимальную упругость пара, то эта смесь называется азеотропной. В этом случае смесь называется азеотропной. В этом случае смесь называется азеотропной.

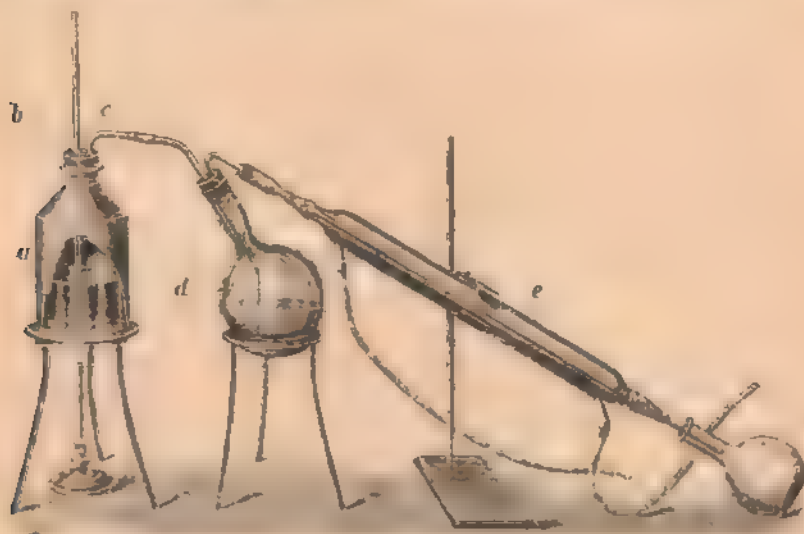
Здесь можно еще упомянуть о том, что, когда смесь имеет максимум или минимум упругости пара, то состав пара для этой точки одинаков с составом жидкости. Это можно показать следующими образами: если предположить, что это было бы не так, то состав жидкости во время кипения изменился бы и сле-

довательно, не чинъ бы быть изображенъ абциссою максимальной или минимальной точки. Но тогда и упругость ея пара не могла бы уже быть максимальной или минимальной.

Следовательно смѣсъ двухъ жидкостей съ минимальной или максимальной точкой упругости пара перегоняется совершенно неизмѣнной какъ простое вещество, если составъ ея соответствуетъ этой точкѣ.

Раздѣленіе смѣси жидкостей фракціонной перегонкой невыполнимо и тогда, когда точки кипѣнія составныхъ частей делаютъ слишкомъ близко одна къ другой, такъ какъ принципъ всего способа заключается въ неодинаковой летучести составныхъ частей, и тѣмъ болѣе что одно вещество перегоняется раньше чѣмъ другое. Если же у обоихъ веществъ почти одинаковыя точки кипѣнія то упругость ихъ паровъ точки кипѣній и тѣ же температуры достигаютъ атмосфернаго давления другими способами почти одинаково летучи. Поэтому и въ такомъ случаѣ нельзя съ успѣхомъ применить способъ фракціонной перегонки.

23 Перегонка съ водянымъ паромъ При приготовлении органическихъ соединений сначала получается сырой продуктъ, загрязненный иногда темно-окрашенными смолообразными примѣсами. Чтобы освободить отъ нихъ полученное соединение, иногда бываетъ очень удобно воспользоваться тѣмъ обстоятельствомъ, что многа вещества перегоняются съ водянымъ паромъ. Вещество перегоняютъ съ струею водяного пара, при чемъ въ перегонной колѣбѣ остаются смолистыя примѣси. Фиг. 17 показываетъ этотъ способъ перегонки.



Фиг. 17.—Перегонка съ водянымъ паромъ.

Въ жестяномъ соединѣ *a*, въ шенку котораго вставлены отводная трубка *c* и предохранительная *b*, нагревается до кипѣнія вода, и образующійся паръ отводится въ колѣбу *d* по трубкѣ, доходящей до dna послѣдней. Въ колѣбѣ *d* находится вещество которое нужно перегнать. Когда пе-

регонка оканчивается, то въ a происходитъ уменьшеніе давленія, вследствие чего черезъ трубку b въ сосудъ входитъ воздухъ. Если бы не было предохранительной трубки b , то можно бы произошло перемѣшиваніе жидкостей изъ d въ a .

Перегонка съ водянымъ паромъ оказывается, кромѣ случаевъ очистки, хорошую услугу при раздѣленіи смѣси веществъ, изъ которыхъ только нѣкоторые перегоняются съ водянымъ паромъ. Дѣйствиельно нерастворимыхъ въ водѣ веществъ имѣеть довольно мутный видъ, такъ какъ вещество находится въ водѣ въ видѣ вѣшешныхъ въ водѣ капель масла, при чемъ собою же сверху или снизу воды выдѣляется маслянистая жидкость.

При перегонкѣ съ водянымъ паромъ кипитъ смѣсь паромъ равна вѣсному давленію такъ какъ и въ жидкостяхъ кипитъ. Если вещество не растворено въ водѣ, то точка кипѣнія смѣси будетъ ниже чѣмъ точка кипѣнія чистаго вещества и для двухъ жидкостей веществъ органическаго вещества при обыкновенномъ давленіи такъ какъ и въ жидкостяхъ давленіе необходимо для кипѣнія такъ какъ давленіе давленію атмосферы. Поэтому перегонка въ водѣ водного пара о гнѣтъ то же, что и перегонкой при повышенномъ давленіи, а именно о гнѣтъ вещества при температурѣ болѣе низкой чѣмъ его точка кипѣнія при обыкновенномъ давленіи.

Следовательно для насъ имѣетъ значеніе не съ какими то особыми свойствами водяного пара возможность перегонки съ водянымъ паромъ обуславливается только тѣмъ что вещество при 100° кипѣтъ въ давленіи пара. Отъ этого же зависитъ и то быстро или медленно перегонится вещество съ водянымъ паромъ. Если давленіе пара вещества при перегонкѣ будетъ p_1 , давленіе пара воды и соответствующія величины для воды будутъ p_2 и d_2 , то количества паровъ перешедшихъ воды и вещества будутъ относиться другъ къ другу какъ $d_1 : p_1 : d_2$. Если это отношеніе велико, то вещество легко переходитъ съ водой, а если мало, то наоборотъ, обратное явление произойдетъ тогда когда $p_1 d_1 : p_2 d_2$ мало.

Взвѣсивъ чашку сдѣланной изъ стекла и воды кипитъ при 760 мм давленіи при 99° . Вода въ чашкѣ при этомъ давленіи 760 мм, а паръ нитробензола 27 мм. Такъ какъ молекулярный вѣсъ воды 18 а нитробензола 123 , то количества одновременно перегоняемыхъ воды и нитробензола составятъ какъ $763 : 18 : 27 : 123$ т. е. приблизительно какъ $4 : 1$. Несмотря на низкое давленіе пара нитробензола при точкѣ кипѣния смѣси, это соотношеніе достаточно все же достаточно какъ видно изъ приведеннаго соотношенія зависящаго отъ того что вода имѣетъ много а нитробензолъ въ жидкомъ состояніи. Даже если органическое соединеніе при кипѣнии смѣси его въ водѣ имѣетъ давленіе только 10 мм, все же перегонка его съ водянымъ паромъ происходитъ достаточно быстро.

24. Для раздѣленія двухъ не смѣшивающихся жидкостей служить дѣлительная воронка (фиг. 18), сточная трубка которой снабжена краномъ. Этотъ же приборъ служитъ для извлеченія изъ водныхъ растворовъ веществъ, растворимыхъ также въ летучихъ не смѣшивающихся съ водою жидкостяхъ, напр.: эфирѣ, нефтяномъ эфирѣ, хлороформѣ, сернистомъ углеродѣ. Съ этой цѣлью вливаютъ водный растворъ въ дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира, хлорофор-

ма и т. д., затыкают воронку стеклянной пробкой и сильно взбалтывают объём жидкости. Тогда растворенное в воде вещество переходит частью в эфир. После этого дают эфирному раствору отстояться сверху и, вынув пробку, выливают через кран воду. Затем эфирный раствор сгущают при помощи хлористого кальция или другого водоотнимающего вещества и в заключение всего отгоняют эфир.

Извлечение это приходится повторять тогда, когда вещество, которое нужно извлечь из водного раствора, трудно растворимо в воде и легко в эфире; тогда многократным повторением операции со съёмными порциями эфира извлекают вещество из воды почти нацело. В противоположном случае, если вещество легко растворимо в воде и трудно в эфире, приходится производить взбалтывание много раз, но даже и тогда достигается только неполное извлечение.



Фиг. 18
Длительная воронка.

Если два смешивающихся между собой растворителя смешаны с веществом, растворимым в них обоих, то при первом разлитии в них образуются два слоя: один из растворителя λ и m частей второго растворителя, который эфирит, что вещество делится между этими двумя растворителями так, что его концентрация в обоих растворителях по толщине слоя будет. Допустим, что в количестве λ первого растворителя содержится x_0 частей вещества и если мы смешаем этот раствор с количеством m второго растворителя эфира и обозначим через x_1 количество вещества, оставшееся в первом растворителе, то допустим уравнение

$$\frac{x_1}{\lambda} = k \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \quad \text{или} \quad x_1 = x_0 \left(\frac{k \lambda}{m + k \lambda} \right),$$

так как $\frac{\lambda}{\lambda}$ и $\frac{m}{m}$ обозначают две концентрации и представляют собой постоянные отношение к коэффициенту разбавления.

Вторая операция с таким же количеством m второго растворителя даст

$$\frac{x_2}{\lambda} = k \cdot \frac{x_1 - x_2}{m}$$

или, подставляя x_1 из первого уравнения имеем

$$x_2 = x_1 \left(\frac{k \lambda}{m + k \lambda} \right)^2$$

и для n -той операции:

$$x_n = x_0 \left(\frac{k \lambda}{m + k \lambda} \right)^n,$$

то есть количество вещества, остающегося в первом растворителе, водит, тем меньше, чем больше n и чем меньше дробь

$$\frac{k \lambda}{m + k \lambda},$$

т. е. чем больше m количество эфира и чем меньше k . Абсолютно полное из-

значение бесконечно, так как величина $\left(\frac{k}{m+k}\right)^n$ может неограниченно приближаться к нулю, но не будет ему равна.

Примеръ сделать эту формулу еще понятнее. Для примера возьмемъ растворъ бензойной кислоты въ 1 литрѣ воды и зададимся вопросомъ, сколько нужно прибавлять къ раствору этой кислоты въ 200 куб. см., жира, чтобы извлечь приблизительно в 100 разъ больше воды. Пусть $k = 1000$ куб. см., $m = 200$ куб. см., а изъ наблюдений знаемъ, что коэффициентъ $k \approx \frac{1}{10}$, т. е. следовательно, въ состоянии равновѣсія количество бензойной кислоты въ жирѣ равно 800 если въ водѣ она — 1. Если подставить эти величины въ формулу, то получимъ:

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{1}{m+k} = \frac{1000 \times \frac{1}{10}}{200 + 1000 \times \frac{1}{10}} = \frac{1}{11}$$

Это показываетъ, что 200 куб. см. жира извлечетъ одно изъ десяти частей въ водѣ, всего 20 куб. см. бензойной кислоты. Если же повторять эту операцию каждый разъ по 200 куб. см., въ водѣ остане-
 $\left(\frac{1}{11}\right)^n = \frac{1}{4913}$

тотъ же объемъ бензойной кислоты, такъ что практически изъ воды изъ-
 деть извлечена вся кислота.

Для бензойной кислоты $k = 6$. Если черная илечени изъ 1 литра вод-
 1000
 1000 раствора кислоты 200 куб. см., жира въ водѣ остане-
 $\frac{10}{11}$
 11
 200 + 6000
 61
 всей растворенной в водѣ кислоты такъ что для того, чтобы многократно
 смѣшивавшемся можно достичь почти полного истощения водного раствора.

25. Выделение изъ смеси твердыхъ веществъ зависитъ по большей
 части отъ ихъ различной растворимости. Если изъ двухъ веществъ одно

не растворимо въ водѣ, а второе
 растворимо, то приемъ очень простъ.
 Если же оба вещества растворимы
 въ растворителѣ, то приходится пе-
 рейти къ фракціонной кри-
 сталлизацией. Въ этомъ случаѣ
 смесь растворяютъ въ возможно
 меньшемъ количествѣ раство-
 рителя и даютъ раствору охладиться.
 Сначала выкристаллизовывается бо-
 лѣе трудно растворимое вещество.
 Какъ только замѣчается выдѣленіе
 кристалловъ второго вещества, ма-
 точный растворъ сливаютъ; изъ
 него при дальнейшемъ охлажденіи
 или концентрации раствора по-
 средствомъ выпариванья кристал-



Фиг. 19
Фарфоровая воронка
Буххейтера



Фиг. 20
Фарфоровая колба

лизуется другое вещество. Повторяя эту операцию несколько разъ, можно
 достигнуть полного раздѣленія веществъ. Иногда такое раздѣленіе очень

трудно, если даже растворимости чистых веществ сильно разнятся одна от другой. Это происходит от того, что растворимость одного вещества может сильно изменяться от присутствия в растворителе другого вещества. Как растворителями пользуются водой, спиртом, эфиром, уксусной кислотой, бензолом и т. д.

Отделение твердых веществ от жидких производится посредством фильтрации в Бюхнеровской воронке с разрежением воздуха или без него (фиг. 19). „Отсасывание“ может производиться и в стеклянной воронке, в которую кладется рѣшетчатая пластинка, на которую помѣщаются кружки фильтровальной бумаги. Тогда воронку насаживают при помощи просверленной пробки на горлышко отсосной банки (фиг. 20), соединенной с водяным насосом.

26. Изъ вышеказаннаго видно, какіе методы примѣняются для очищенія веществъ: твердые вещества очищаются кристаллизацией (повторной кристаллизацией), жидкія перегонкой. Показателемъ чистоты можетъ, строго говоря, разсматриваться неизмѣнность какой-нибудь физической постоянной при повторной операциі очищенія. Для сужденія о чистотѣ вещества прежде всего служитъ неизмѣнность точекъ *плавленія* или *кипѣнія*, такъ какъ эти величины легко опредѣлимы и уже ничтожное количество примѣсей оказываетъ на нихъ замѣтное вліяніе. Они служатъ также очень часто для опредѣленія веществъ. Именно, если получено вещество, относительно котораго существуетъ предположеніе, что оно тождественно съ другимъ, уже извѣстнымъ соединеніемъ, то это предположеніе получаетъ сильную поддержку, если точки плавленія и кипѣнія полученнаго вещества совпадаютъ съ точками плавленія и кипѣнія извѣстнаго соединенія. Отсюда видно, что опредѣленіе точекъ кипѣнія и плавленія принадлежитъ къ числу употребительнѣйшихъ операций органической химіи.



Фиг. 21.
Опредѣленіе точки плавленія.

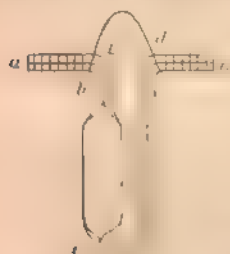
Доказательство тождества удастся еще лучше, если вещество смѣшать съ тѣмъ веществомъ тождество съ которымъ предполагается. Если предположеніе правильно то точка плавленія остается для смѣси та же самая, что и для чистаго вещества.

Для опредѣленія точки плавленія помѣщаютъ немного вещества въ запаянную тонкостѣнную трубочку (фиг. 21) и прикрѣпляютъ ее къ термометру *t*, опушенному въ жидкость съ высокой точкой кипѣнія (оливковое масло, жидкій парафинъ, концентрированная сер-

ная кислота) находящуюся в трубке *alc* Трубочку с веществом смачивают каплей этой жидкости и прикладывают к термометру. При чем она пристает к последнему в этом и состоит прикреплении. Судя *alc* свободно прикипывает в стеклянной колбочке *ade*, которая также наполнена маслом. Если начать нагревать *alc* на голый огонь, то *alc* нагревается очень равномерно и наступление плавления вещества можно наблюдать очень точно. В момент плавления отсчитывается показание термометра.

Точку кипения определяют, доводя вещество до кипения в фракционировочной колбе с высокооставленной отводной трубкой. При этом пользуются укороченным термометром, вся нить которого помещается в пары кипящей жидкости. Для того, чтобы градусы не были слишком мелки, употребляют такие термометры, шкала которых охватывает небольшой температурный интервалл (напр. 50°). Набор 6—7 таких термометров охватывает температура от 0 до 360°.

27. Наряду со определением точки кипения и плавления от точки органических соединений часто требуется измерение и определение двух физических свойств — удельного веса и вязкости. Для измерения удельного



Фиг. 22 Пикнометр

нагрузки а также для пользования пикнометром, у которого характерная форма которого показана на фиг. 22. Он состоит из двух толстостенных капроновых *aab* и *ddc*, замыкающих широкую трубку *bc*. Концы *a* и *d* снабжены миллиметровой шкалой. Сначала определяют объем *ааа* и объем *мооо* двумя ятками, наполняя его при одной и той же температуре до одной и той же метки и взвешивая. Затем *мооо* наполняют известностью удельного веса которой хотят определить. Замечая, что *мооо* меньше *ааа* ее в каплях и *мооо* взвешивая. Из этих данных вычисляют искомое число.

Знать также по толщине пластинки вращения и по количеству поляризации.

Некоторые соединения (напр. герметик, алмаз и др.) обладают свойством вращать плоскость колебаний проходящего через них поляризованного луча вправо или влево от их первоначального положения. Соединения обладающие этим свойством называются оптически активными. Для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными соединениями пользуются так называемым поляриметром. Наиболее употребительным является поляриметр Липпиха (фиг. 23). Обращенный к источнику света конец *S* аппарата устроен так, что в него можно вкладывать трубки с жидкостями служащие световым фильтром. В части *P* аппарата свет поляризуется, затем проходит через трубку помещенную в желобок *L* строго определенной длины (100—500 мм), в которую заливается испытуемая на оптическую активность жидкость или раствор. Часть *nt* служит для измерения величины вращения. Вращение пропорционально длине трубки.

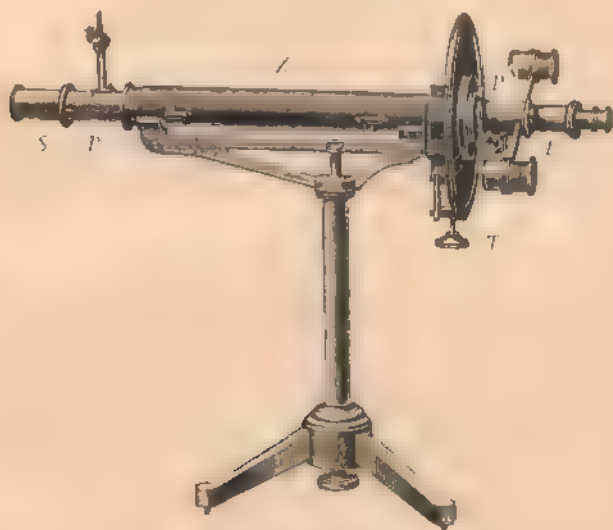
Величина вращения произвольного каким-нибудь соединением (угол вращения) обозначается различным образом. Дают, например, величину вращения, про-

изводимого соединения при трубке данной длины это—углы, прямо отсчитываемый в приборе. Угол обозначается обыкновенно через α . Удельное вращение выражается углом α деленным на произведение из длины трубки на удельный вращ. жидкости. Эта величина обозначается $[\alpha]$.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

где l —длина трубки (в дециметрах) и d —удельный вращ. Таким образом $[\alpha]$ представляет собою способность вращения вещества на единицу длины трубки (в дец.) и на единицу вращ., разделенной на единицу объема.

Величина вращения зависит от цвета проходящих лучей. Во многих случаях для измерений применяется натриевый свет, так как в спектроскоп, желтую линию обозначаемую через D . Для выражения этого пользуются символом $[\alpha]_D$.



Фиг. 23.—Поляриметр Жамина.

Если вещество обладает слабой способностью вращения или действие слабой растворимости его можно приготовить только очень слабый раствор, во многих случаях усиливают вращение, прибавляя к раствору борную или мышьяковую кислоты или же ураниевые соли. Вероятно, усиливающее действие в таких случаях происходит вследствие образования сложных ионов.

Кроме определения вышеуказанных свойств большое значение имеют также определения теплоты сгорания, показателя преломления, электропроводности и т. д.

Дѣленіе органической химии.

28 Углеродистые соединения дѣлят на два главные класса. Одинъ охватываетъ соединения жирнаго ряда, другой соединения ароматическаго ряда.

Соединения первого класса называются также соединениями жирного ряда или просто жирными, такъ какъ жиры растительнаго и животнаго царства принадлежать сюда, название другого ряда основано на томъ, что многія изъ его соединений обладаютъ приятнымъ запахомъ, ароматомъ.

Къ жирному ряду относятся всѣ соединения, происходящія отъ *метана* (CH_4); къ ароматическому ряду можно отнести соединения, которыя связаны съ *бензоломъ* (C_6H_6) или съ соединениями, ему родственными. Дальше будетъ показано, что между соединениями жирнаго и ароматическаго ряда существуетъ большая разница въ ихъ общихъ свойствахъ.

Первая часть.

Жирныя соединенія.

Насыщенные углеводороды.

29 Въ п. **28** было указано, что жирныя соединения могут быть представлены, какъ производныя дериваты, *метана* CH_4 . Поэтому мы начнемъ съ изученія этого углеводорода.

Метанъ содержится въ выходящихъ изъ вулканич. талыхъ, выдыается въ угольныхъ шахтахъ и называется поэтому также рудничнымъ газомъ. Кроме того его называютъ также болотнымъ газомъ, потому что онъ содержится въ выходящихъ изъ болотъ газахъ. Онъ получается при сухой перегонкѣ каменнаго угля и представляетъ существенную составную часть сифильнаго газа.

Получить метанъ можно различными способами.

1) При помощи синтеза Бертелло. Бертелло пропускалъ смѣсь H_2S и CS_2 черезъ трубку съ раскаленной мѣдью; при этомъ происходилъ слѣдующій процессъ:

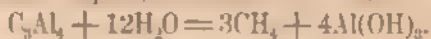


Такъ какъ CS_2 и H_2S могутъ быть получены прямо изъ элементовъ, то эта реакція представляетъ собою синтезъ метана.

2) Восстановленіемъ окиси углерода или углекислоты посредствомъ водорода: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, реакція проходящая легко при каталитическомъ дѣйствіи мелкодробленнаго (состоявшаго изъ) никкеля при $250-300^\circ$.

Точно такъ же можно произвести прямой синтезъ метана и водорода и углерода. При этомъ выступаютъ равновѣсія и при 475° и 1 атмосферѣ общаго давленія получается 51% метана.

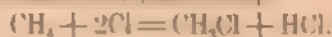
3) При смѣшеніи карбида алюминія съ водою



О другихъ способахъ получения см. пп. **82** и **89**.

30 Физическія и химическія свойства. Метанъ представляетъ собою безцвѣтныя торюющіе газъ безъ запаха, уд. в. 0,559 (возд.

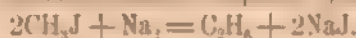
духу, — 1) при нормальном давлении кипит при -162° при 180 атм сферич. ст. кипит при -162° и плавится при -182° . Мало растворим в воде и в большинстве солей в спирте и в тропном разбавленном растворе в хлороформе и в эфире. Окисляется в присутствии катализатора, хромовой кислоты и т. д. или солей, не действуя на него или действуя очень медленно не действуя на него также сферич. азота и бромиды перманганата. Метан горит слабо сближенным пламенем и в смеси с кислородом или атмосферным воздухом $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ сине-красноватый при 1400° кипит так же смеси получают в углубленных аппаратах, имевших обложку, при помощи рудничных ламп, в которых хлорид бромиды на метане замещая в нем атомы водорода при тем образуются соединения с хлором и бромом, например:



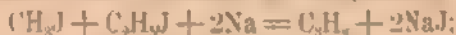
Для замещения одного атома другим (стойкого атомно-масса) называется метаном и его замещением. Если хлор, или бром, действуют на метан, то конечным продуктом является CH_3Cl или CH_3Br .

31 Существует целый ряд углеводородов по своим общим химическим свойствам совершенно аналогичных метану. Соединения эти: *этан* C_2H_6 , *пропан* C_3H_8 , *бутан* C_4H_{10} , *пентан* C_5H_{12} , *гексан* C_6H_{14} и т. д. до *пентаэрикоктана* $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$. Их формула может быть представлена общим выражением $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, которое годно и для формулы метана (ср. 1). Подобно метану все члены этого ряда трудно поддаются окислению все подвергаются действию концентрированной серной кислоты и аммиака, водород галогенами образуя соединения вида $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ и т. д.

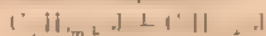
Высшие члены этого ряда могут быть получены из низших. Если, например, метан может быть получен из метана замещением в последнем одного атома галогеном и последующим действием на галогенированное соединение метилитическим натрием (реакция Вюрца):



Пропан может быть получен по следующему уравнению:



и вообще $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ действием натрия на



где $m + p = n$.

Если в реакцию вступает галогенированное $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{J}$, $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}\text{J}$ то можно получить не только $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (пропан) но также C_nH_{2n} или $2\text{C}_m\text{H}_{2m+2} + \text{C}_p\text{H}_{2p+2}$ или $2\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ следовательно реакция метана дает три продукта, которые происходят при таковой синтезе.

Так как метан можно получить синтетическим способом, то вообще можно синтетически получить любой соединенный тип $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

32 Именованная группа. Присуща конечъ углеводородъ къ ряду C_nH_{2n+2} обозначается окончаніемъ „анъ“

Первые четыре члена этого ряда метанъ, этиль, пропанъ, бутанъ имѣють особлыя названія. Названія остальныхъ образуются по греческихъ названій чиселъ, соответствующихъ числу атомовъ въ частицѣ каждаго члена ряда. Такъ напримеръ C_5H_{12} называется *пентаномъ*, C_6H_{14} — *гексаномъ*, C_7H_{16} — *гептаномъ* и т. д.

Въ дальнейшемъ, когда придется часто разсматривать атомныя группы, которые не могутъ быть получены въ свободномъ состояніи и которыя могутъ предстать какъ побочныя въ углеводородовъ ряда C_nH_{2n+2} отнятіемъ одного водороднаго атома. Эти группы называемыя иногда *нелеводородными радикалами*, облада формулы которыхъ, следовательно, C_nH_{2n+1} обозначаются атомнаго количества соответствующаго углеводорода окончаніемъ „иль“ окончаніемъ „иль“ такъ группа CH_3 называется *метиломъ*, C_2H_5 — *этиломъ*, C_3H_7 — *пропиломъ*, C_4H_9 — *бутиломъ*, C_5H_{11} — *додекиломъ* и т. д.

Сами углеводороды C_nH_{2n+2} называюща такъ же новыми предѣльными углеводородами, такъ какъ они насыщены водородомъ, т. е. не могутъ болѣе присоединить къ своей молекулы ни одного атома водорода. Вслѣдствіе ихъ инертности въ химическомъ отношеніи ихъ называютъ также *парафинами* (родственный парафинъ представляеть смѣсь высшихъ членовъ этого ряда) названіе парафинъ происходитъ отъ словъ *parum affinis* — имѣющій родство.

Весь рядъ называется иногда, по имени латинскаго члена сто, рядомъ *болотнаго газа*.

33 Въ природѣ углеводороды ряда C_nH_{2n+2} встрѣчаются въ громадномъ количествѣ. Слани американская нефть состоитъ изъ тысячъ различныхъ соединений отъ низшихъ членовъ до высшихъ. Посредствомъ фракціонной перегонки изъ этой слани слани нефти соответствующей обработки лигентами, щелочами и другими примѣсью не принадлежашихъ къ ряду C_nH_{2n+2} получаютъ главнымъ образомъ три продукта (самыя летучія часть перегоняющагося слани) 40° и 150° посылъ плавления не, розовато-бѣлаго, безъ цвета и запаха и содержитъ нѣсколько членовъ ряда особенно C_4H_{10} , C_5H_{12} и C_6H_{14} .

Бензолъ имѣетъ широкое примѣненіе, такъ особенно для автомобилей и какъ растворитель лаковъ, маселъ и смолъ. Поэтому онъ служитъ также для чистки италъ (химическа чистка).

Потомъ, перегоняющагося между 150° — 300° представляетъ собою собственно петролеумъ (керосинъ) въ промышленныхъ количествахъ идущій для освѣщенія и отопленія.

[illegible]

Поэтому и по всей правой стороне и в ее брызгах и керосин представляется для нас в значительной степени определяющей его температура кипения. Для обеспечения этой температуры керосин нагревается в 0,05 мм идиат и точно устанавливается температура при которой происходит испарение смеси паров керосина с воздухом, находящимся над керосином. Температура при которой испаряется, стояний открыто на воздухе керосин от приближения к нему свечки — китя на несколько градусов выше определенной из приборов. При горении свечки из горелки выходящий керосин имбуирующий комнатную температуру она та же, самая низкая температура испарения топлива в Германии в 21°. Поэтому из протекать имеет керосин, обладающий температурой в выходы в 22—24°, температура, которую керосин в лампах легко может приобрести в теплую погоду и в в том случае когда лампа находится близко к свечке. При этом деревянные свечки испаряют громадную массу паров и поэтому представлять значительную опасность пожаров. Опытным путем установлено что керосин с температурой в выходы около 40° представляет практически безопасный осветительный материал. Поэтому нужно стремиться к повышению закоротительных путей, в точках выходов продвигать керосина до 40°, как это уже сделано в некоторых государствах.

Тя части сырой нефти, которые не перестояются до 300° и остаются в перетопном кубе, образуют в асфальте при обыкновенной температуре подумывку, в очищенном виде бывшую массу, служащую в фармации для приготовления масел. Асфальт в асфальте употребляется для смазывания металлических частей для предохранения их от окисления и в этом отношении он имеет перед маслами то преимущество, что последние со течением времени окисляются (горкнут) и разлагаются, а металлические части, тогда как в асфальте, представляют собою нейтральное вещество и на воздух не изменяется.

Парафин — как уже упоминалось — представляет собою смесь кипящих выше 300° членов ряда C_nH_{2n+2} . В некоторых сортах сырой нефти, например, добываемой на Икб, эти высокие члены имеются в значительном количестве, тогда как американская нефть содержит их очень мало. Жидкий парафин — есть высококипящий продукт, получаемый при сухой перегонке бурого каменного угля (лигнита). Земляной воск или озерный, встречающийся в Габони, главным образом состоит из парафина.

34. Задатю ающа си ватри ажи зэфть, втронгиз, обраовалась различныи пудми одиш, ази уауви обраовал аялнз и дфй твие на дфривн соудителн выскоф темте атуна три выскоф дфйе нр. За ату лфмотелу тов

мовъ въ нихъ достигли. Это подтверждено еще и темъ, что давление и кипѣнья удѣльному вѣсу растворимости и 100 точекъ плавления и кипѣнья вообще можно сказать, что въ нихъ становится тѣмъ выше тѣмъ выше въ гомологическомъ ряду стоять членъ ряда.

Изъ данныхъ таблицы въ прилагаемой таблицѣ приведены физическія постоянныя нормальныя (табл. (40)) парафинового ряда

Формула	Названіе	Точка		Точка кипѣнія	
		плавленія	удѣльный вѣс.	при 0°	при 100°
C_1H_4	Метанъ	-188°	0,415 (при -164°)	164	166,7
C_2H_6	Этанъ	-172,1	0,446 (" 0°)	91	93,7
C_3H_8	Пропанъ	—	0,500 (" 0°)	42	44,1
C_4H_{10}	Бутанъ	—	0,600 (" 0°)	+ 1	+ 0,4
C_5H_{12}	Пентанъ	—	0,627 (" +14°)	+ 30,3	+ 34
C_6H_{14}	Гексанъ	—	0,658 (" 20°)	68,0	68,0
C_7H_{16}	Гептанъ	—	0,683 (" 20°)	98,4	98,7
C_8H_{18}	Октанъ	—	0,702 (" 20°)	125,6	125,4
C_9H_{20}	Нонанъ	-51	0,718 (" 20°)	149,5	149,8
$C_{10}H_{22}$	Деканъ	-31	0,730 (" 20°)	173	172,8
$C_{11}H_{24}$	Ундеканъ	-26	0,774 при точкѣ кип.	194	194,4
$C_{12}H_{26}$	Додеканъ	-12	0,778 " " "	214,5	214,5
$C_{14}H_{30}$	Тетрадеканъ	+ 4	0,775 " " "	253,5	253,5
$C_{16}H_{34}$	Гексадеканъ	18	0,775 " " "	287,5	287,9
$C_{18}H_{38}$	Эйкозанъ	37	0,775 " " "	317	317
$C_{20}H_{42}$	Генэйкозанъ	40	0,778 " " "	341	341
$C_{22}H_{46}$	Триэйкозанъ	48	0,779 " " "	364	364
$C_{24}H_{50}$	Гентріакозанъ	68	0,781 " " "	387	387
$C_{26}H_{54}$	Пентагріакозанъ	75	0,782 " " "	411	411
$C_{28}H_{58}$	Гексаконтазанъ	101	" " "	434	434

Это сопоставленіе показываетъ, что членъ ряда становится при обыкновенной температурѣ все тѣмъ болѣе вязкимъ и текучимъ, чѣмъ до C_{10} членовъ, а въ высш. твердымъ. Въ то время, какъ металъ не обладаетъ этими же дѣйств. свойствами этого ряда, имѣющ. характерныя дѣйств. свойства. Твердые члены ряда болѣе вязки. Рѣзко, все они нерастворимы.

Дѣла видно, что разность въ удѣльныхъ и молекулярныхъ свойствахъ членовъ ряда увеличивается съ увеличеніемъ числа атомовъ въ молекулахъ. Это является болѣе явнымъ въ гомологическихъ рядахъ.

Въ табл. (40) приведены нормальныя физическія постоянныя парафинового ряда.

$$J = \frac{144,85}{T^{0,35847}}$$

1) При давленіи въ 15 мм., также и слѣдующіе члены.

1-й. Δ обозначает разность между кинетической энергией молекул газа и энергией связи молекулы с кристаллической решеткой при данной температуре. Кинетическая энергия молекул газа пропорциональна абсолютной температуре. При этом энергия связи молекулы с кристаллической решеткой пропорциональна абсолютной температуре в степени 3/2. Отсюда получим формулу для температуры плавления, которая должна быть справедлива для всех веществ. Для этого формулу можно переписать в следующем виде: $\Delta = \frac{3}{2} R T_m$, где R — газовая постоянная, T_m — температура плавления. Если мы знаем Δ для какого-либо вещества, то можем найти T_m для любого другого вещества, зная Δ для него. Эта формула дает хорошее приближение к действительности. Например, для воды $\Delta = 10,5$ ккал/моль, тогда $T_m = \frac{2 \cdot 10,5}{3} = 7$ ккал/моль, что соответствует температуре плавления воды 0°C.

Второй пример формулы известен под названием формулы Клаузиуса-Клапейрона. Она связывает изменение давления с изменением температуры при фазовом переходе. Формула имеет вид: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 \Delta V}$, где p — давление, T — температура, ΔH — изменение энтальпии, ΔV — изменение объема. Эта формула также справедлива для всех веществ.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 \Delta V}$$

3-й. Третья формула известна под названием формулы Клаузиуса-Клапейрона. Она связывает изменение давления с изменением температуры при фазовом переходе. Формула имеет вид: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 \Delta V}$, где p — давление, T — температура, ΔH — изменение энтальпии, ΔV — изменение объема. Эта формула также справедлива для всех веществ.

Изомерия и структура

37 Для формулы C_nH_{2n+2} известно только одно соединение, то есть метан. Точно так же известно только одно соединение для формулы C_nH_{2n} и одно для C_nH_{2n-2} . Известны два соединения, обладающие формулой C_nH_{2n} , три формулы C_nH_{2n-2} , пять C_nH_{2n-4} и т. д. Известно, что для каждого из этих соединений существует несколько изомеров, то есть соединений, имеющих одинаковый состав, но различающихся строением. Эти соединения называются изомерами. Например, для формулы C_4H_{10} существуют два изомера: н-бутан и изобутан. Для формулы C_5H_{12} существуют три изомера: н-пентан, изопентан и неопентан. Для формулы C_6H_{14} существуют пять изомеров. Таким образом, для каждого соединения, соответствующего формуле C_nH_{2n+2} , существует несколько изомеров. Эти соединения называются алканами.

При этом мы можем заметить, что для каждого соединения, соответствующего формуле C_nH_{2n+2} , существует только один изомер. Это связано с тем, что для каждого соединения, соответствующего формуле C_nH_{2n+2} , существует только один способ соединения атомов углерода и водорода. Для формулы C_nH_{2n} существует два изомера: н-алкен и циклоалкен. Для формулы C_nH_{2n-2} существует три изомера: н-алкин, циклоалкен и циклоалкин. Для формулы C_nH_{2n-4} существует пять изомеров: н-алкин, циклоалкен, циклоалкин, бис-алкин и бис-алкин. Таким образом, для каждого соединения, соответствующего формуле C_nH_{2n+2} , существует только один изомер. Это связано с тем, что для каждого соединения, соответствующего формуле C_nH_{2n+2} , существует только один способ соединения атомов углерода и водорода.

Измерю можно объяснить, только в томъ случаѣ, если допустить, что атомы расположены въ частицѣ въ определенномъ неизмѣнномъ порядкѣ: тогда именно этимъ обстоятельствомъ мы и можемъ объяснить изомерію: одною ея причиной является различное расположение одинаковаго количества атомовъ одинакиъ и тѣхъ же элементовъ.

Если допустить, что мѣсто и положеніе атомовъ въ частицѣ мы не знаемъ, то мы не можемъ предполагать, что они расположены по отношению другъ къ другу. Мы можемъ только сказать, что они существуютъ въ состояніи равновѣсія, по мѣрѣ при этомъ относительнаго взаимнаго расположенія.

38 Если извѣстно изомеріе, то есть, если допущено определенное расположение атомовъ въ частицѣ, то дѣйствительно необходимо отвѣтить на вопросъ, какъ расположены атомы въ частицѣ. Здѣсь исходнымъ пунктомъ является четырехатомная тетраэдричность углерода. Расположеніе атомовъ въ частицѣ метана должно быть представлено въ видѣ:



То есть, четыре единицы свойства углероднаго атома удерживаютъ каждая по одному водородному атому. Это единственная возможность, такъ какъ въ атомѣ соединеніи атомы водорода не могутъ быть связаны другъ съ другомъ, ибо нѣтъ единственнаго единица свойства уже насыщенна присоединеніемъ къ углероду.

Теперь, разсматривая такое расположеніе атомовъ, можетъ быть принято для этана C_2H_6 .

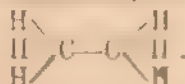
Это извѣстно можетъ быть получено **(31)** дѣйствиемъ на три атома углерода. Изъ единственнаго метила CH_4 мы имѣемъ, отнимъ углеродный атомъ, съ четырьмя единицами свойства, изъ единственнаго атома водорода и имѣемъ единственнаго атома вода. Следовательно, мы должны допустить, что въ водороднаго атома, такъ и атома водъ присоединены къ углероду. Обозначая каждую изъ четырехъ единицы свойства углероднаго атома черточкой, мы сможемъ представить схематически формулу достаточна метила въ видѣ:



На три дѣйствуетъ изъ единственнаго метила, отнимая отъ двухъ частицъ его водъ, при чемъ образуется одинъ. Отнимая водъ имѣемъ следствиемъ то, что единицы свойства углероднаго атома удерживающія равновѣсїю, дѣйствуютъ свободно. При атомѣ образуются двѣ пары



Но так как формула ацета C^2H_4 , то единственной возможной группировкой атомов его частицы является та, которая получается при взаимном сдвиге двух свободных связей в среде метильных групп:

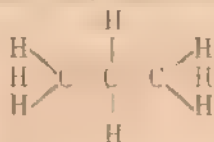


Расположение атомов в молекуле пропана может быть, на деле, только таким же путем. Мы видели (31), что пропан получается при сдвиге патры из связей галогенных производных метила и этила. Так как ацет может быть представлен только по данной схеме, то галогенное производное этила может быть только:



где X обозначает атом галогена.

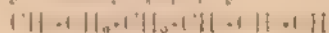
Если это галогенпропановое этил в связи с редкими метильными подвернется обработке патром, то снова произойдет соединение остатков, откуда для пропана получается формула:



или короче $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{C}^2\text{H}_5$.

Такая схема, которая выражает расположение атомов в молекуле, которая, следовательно, дает строение — структуру молекулы, называется структурными или конституционными формулами.

39 Следующий пример показывает, как изомеру может быть оказана разность структуры. Из пяти известных эканов, с одной стороны три C^{10} и изомеры удельный вес 0,6583 при 20°C , и другой с той же кипением 0,68 и удельным весом 0,6401 при 17°C . Первые получают действием патры на $\text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{C}^2\text{H}_5$ формулы были получены раньше. На основании вышеизложенного мы должны приписать атому гексану формулу:



Но кроме формулы, описанной раньше, пять других соединений называемых гекдистами, и изопронпана. Общее название гекдистов в пропан. Если допустить, что изомеризм обуславливается различным расположением атомов в молекуле, то мы приходим к выводу, что изомеризм двух соединений C^2H_5 зависит только от того,

Принимая вышеприведенные положения, мы напрасно пытались бы найти какие-либо структурные формулы, кроме приведенных.

Если бы удалось получить все изомерные соединения, которые можно предсказать этим способом, если бы при этом не удалось получить изомеров больше, чем предсказывает теория и если бы, наконец, на основании синтеза и замещения образующихся изомеров, оказалось, что формулы их соответствуют установленным теорией структурным формулам, то это явилось бы сильной поддержкой правильности наших исходных положений.

Все это действительно, установлено в огромном числе случаев, этим самым, наоборот, дается важное вспомогательное средство для определения структуры соединений, если для него составить структурные формулы, возможные на основании вышеприведенных принципов, то среди них должна будет выражаться структура вещества.

Однако во многих случаях число изомеров, которые могли бы действительно получены гораздо меньше числа теоретически возможных. Причину этого нужно искать в том, что число возможных изомеров очень быстро растет вместе с числом атомов в соединении. Так, вычислено, что для C_4H_{10} возможны 9 изомеров, для C_5H_{12} — 18, для C_6H_{14} — 35, для C_7H_{16} — 72, для C_8H_{18} — 109, для C_9H_{20} — 355, для $C_{10}H_{22}$ — 802 и т. д. Анализы не могут занять только тем, чтобы получить, например, все 802 изомера с формулой $C_{10}H_{22}$, так как есть другие, более важные, требующие опыта вопросы, в возможности получить все эти изомеры в принципе нет — не сомневаясь, так как методы получения известны лишь мы видели выше, и вследствие этого при практических целях выдвигать каких-нибудь из этих соединений, различать только число экспериментальных.

Физические свойства изомерных соединений.

42 Из различных изомеров, образующая соединения имеют близкую точку кипения. Это правило относится ко всем более-менее гомогенным рядам.

Примеры. Точка кипения изомеров, только следующие:

n-гексан	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	точка кипения	69°
Метилпентан	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$		54°
Изопентан	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$		36°
Дипентан	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		38°
Триэтилметан	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot (C_2H_5)$		46°

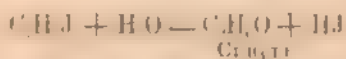
Спирты, $C_nH_{2n+2}O$.

Способы получения и структура.

43 Члены этого гомогенного ряда могут быть получены действием окиси серебра на гомогенный углеводороды жирного ряда:



С этой целью смешивают, по большей части водородное соединение водорода с влажной окисью серебра, растворенная в воде часть которой реагирует, как известно, как гидроксид (ср. „Теор. Хим.“ п. 246). Образование спирта из родственных производных происходит, при нагревании их с большим количеством воды до 100°:



Если на спирт $C_nH_{2n+1}O$ подыскивать, напрямь, то из прямого подсчета спирта освобождается атом водорода и образуется соединение $C_nH_{2n+1}ONa$, называемое *алколятом натрия*, разлагаемое водой на $NaOH$ и спирт. Натрий замещает, следовательно, один атом водорода.

Ни этот металл, ни какой-либо другой не в состоянии замкнуть больше одного атома водорода в спирт, если прибавить избыток натрия, то он не входит в реакцию. Следовательно из всех водородных атомов спирта только один обладает способностью замкаться нацело.

Если обработать спирт трех- или пятихлористым фосфором, то получается хлорпроизводное:



На основании этих данных мы можем попытаться определить структуру спирта. Гидроксид спирта окиси серебра может иметь только структуру $Ag-O-H$ двухвалентный атом кислорода связан с одновалентными атомами серебра и водорода. Течение реакции при смешении гидрата окиси серебра и родственно производного можно предположить так, что с одной стороны освобождается атом воды от группы C_nH_{2n+1} , а с другой атом серебра от гидроксильной группы OH . Следовательно, группа C_nH_{2n+1} и гидроксил стремятся в возможности соединиться освобожденными единицами соседства:

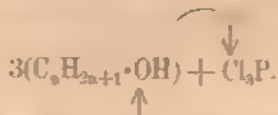


Судя по этому способу образования, спирты содержат гидроксильную группу. Оба вышеприведенных способа спиртов подтверждают это. Если строение спиртов выражается формулой $C_nH_{2n+1}OH$ то видно, что все водородные атомы их связаны прямо с углеродом. Прямое, занимающее в частице совершенно особенное положение, а именно приобретенное к кислородному атому, при чем последний из своих

через одну или несколько атомов водорода. Иметь нечто естественное предположить, что между этими молекулами, подобными этому водородному атому, существуют и особыми свойствами именно такие, что они, будучи соединены с металлами, способны замещать их. Одним из примеров этого издревле известно, что при сгорании некоторых гидридов гравия на воздухе выделяется свободный водород, что происходит вследствие того, что одной из молекул эта формула кромь $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.

То обстоятельство, что и в динитриде трех и пентахлористого фосфора спирты способны переходить в хлористые соединения, что происходит с добавлением гидроксильной группы в молекулу, является

уже и в этирих, для формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{X}$ видно, что таконде, створая с металлом OH Метлн при этом себя, что при атомном протекании, гидроксильная группа OH в спирте замещается на атомы хлора, фосфора или серы.



При конструировании структурной формулы для соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, возможным только два случая, напр. для соединения $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 1) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$; 2) $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Легко видеть, что вторая структурная формула не может быть формулой спирта, так как в ней все атомы водорода равнозначны и поэтому она соответствует не одному, а нескольким спиртам. Точно так же с этой формулой нежелательно соотносить свойства окиси серебра (а также окислительные свойства) для PbO на спирты. Первая формула, напротив, отвечает действительности.

Выше мы ввели структурные формулы для соединений. Наоборот, структурные формулы объясняют все химические свойства соединений. Они представляют собою краткое выражение этих свойств, этим можно объяснить значение этих формул. Если на основании значения некоторых свойств соединений удалось установить его структурную формулу, то остальные свойства этого соединения можно вывести из этой формулы. В некоторых случаях, выясняются также и новые свойства, которые являются непосредственными наблюдениями.

Номенклатура и изомерия.

44 Алкоголи этого гомологического ряда называются и метанол, находясь в ряду водородных группам, метанол, этиловый, пропиловый и т. д. алкоголь.

Примеры: а) спирт может существовать в према-тутами. 1) разнравлен-
ным углеводородным цепей 2) поделением гидроксильной группы на атомных
принцип вместе с тем видом и с составлением примеров а) поделен от
 C_n до C

Название	Формула	Точка кип- тин	Уд. вес при 20° (d_4^{20})
Пропиловый спирт C_3H_7O			
1. Нормальный	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	97°	0,804
2. Изо	$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$	81	0,780
Бутиловый спирт $C_4H_{10}O$			
1. Нормальный (н-бутанол)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	117	0,810
2. Изобутиловый (и-бутанол)	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$	108	0,806
3. Изо	$(CH_3)_3C \cdot CH_2OH$	107	0,806
4. Третичный (тр-бутанол)	$CH_3 \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2$	83	0,796
Амилловый спирт $C_5H_{12}O$			
1. Нормальный (н-амилловый)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	138	0,815
2. Изобутиловый (и-амилловый)	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2OH$	131	0,810
3. Вторичный (и-амилловый)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	128	0,808
4. Метил-и-амилловый	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$	119	0,803
5. Метил-и-амилловый	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3$	112,5	0,798
6. Ди-амилловый	$C_5H_{11} \cdot C(OH) \cdot C_5H_{11}$	117	0,803
7. Третичный (и-амилловый)	$CH_3 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	102	0,793
8. Четвертый (и-амилловый)	$C_5H_{11} \cdot C(OH) \cdot C_5H_{11}$	112	0,793

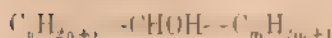
Названия оканчивающиеся на «карбинол» показывают, что спирт
алкоголи можно рассматривать, как метиловый спирт (карбинол) в
котором водородные атомы, кроме гидроксильного, замещены углевод-
ными группами. Так изобутиловый спирт можно было бы назвать так-
же *и-пропиловым карбинолом*, вторичный бутиловый спирт, *метил-
этилкарбинолом* и нормальный бутиловый спирт, *н-пропилкарбинолом*.

Как видно из вышеприведенных примеров, *первичными* спирт-
ами называются такие, гидроксильная группа которых связана с пер-
вичным углеродным атомом (40) *вторичными* или *третичными* та-
ким, гидроксильная группа которых присоединена к вторичному или со-
ответственно третичному углеродному атому. Вообще соединены связы-
ваются первичными вторичными или третичными спиртами по тому, полу-
чены ли они замещением водородного атома, соединенного с перич-
ными, вторичными или третичными углеродными атомами.

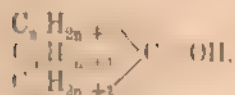
Следовательно, первичные спирты могут быть представлены общей
формулой:



вторичные:



и третичные:



Общія свойства спиртовъ.

45. Нѣкоторыя изъ физическихъ свойствъ можно видѣть изъ ниже-приведенной таблицы, гдѣ показаны только нормальныя первичныя соединения:

Названіе	Формула	Уд. вѣсъ d	Точка кип.	Растворѣт. в 100 гр. вѣс. к-ли
Метиловый спиртъ	CH_3OH	0,812	66°	
Этиловый спиртъ	C_2H_5OH	0,806	78	12"
Пропиловый спиртъ	C_3H_7OH	0,817	96,5	18,5
Бутиловый спиртъ	C_4H_9OH	0,823	116,7	20,2
Амилловый спиртъ	$C_5H_{11}OH$	0,829	137	20,3
Гексилловый спиртъ	$C_6H_{13}OH$	0,833	157	20
Зетилловый спиртъ	$C_7H_{15}OH$	0,836	175	18
Октиловый спиртъ	$C_8H_{17}OH$	0,839	191,5	19,5
Новиловый спиртъ	$C_9H_{19}OH$	0,842	213	18,5

Увеличеніе молекулы на группу CH_2 обуславливаетъ здѣсь почти постоянное повышеніе точки кипѣнія (36). Только для первыхъ членовъ ряда величина повышенія нѣсколько меньше.

Отсюда видно, что и здѣсь (какъ для углеводородовъ п. 42) нормальныя соединенія имѣютъ такое же высшую точку кипѣнія.

Нижне спирты отъ C^1 до C^4 представляютъ свѣдло подвижныя жидкости, среднѣ C^5 — C^{11} масляобразны, и высше при обыкновенной температурѣ тверды, всѣ они бензиновы, по крайней мѣрѣ въ тонкихъ слояхъ. Въ толстыхъ слояхъ они окрашены въ желтый цвѣтъ, и тѣмъ темнѣе, чѣмъ болѣе углеродныхъ атомовъ въ нихъ заключено. Первые члены C^1 — C^4 смѣшиваются съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. У высшихъ членовъ растворимость въ водѣ быстро падаетъ съ возрастаніемъ числа атомовъ углерода.

Нижне члены обладаютъ виннымъ запахомъ, среднѣ пахнутъ не-пріятно, а высше твердые не имѣютъ никакого запаха.

Удельный вѣсъ всѣхъ меньше 1.

Метиловый спирт, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$.

46 Это соединение, называемое также *древесным спиртом*, получается в больших количествах преимущественно при сухой перегонке дерева в железных ретортах при возможно медленном нагревании; лучше получать его обработкой дерева горячим генераторным газом (смесь CO и H_2). Продукты дистилляции состоят из газов (главным образом метан и водород), воднистой жидкости и смолы. Воднистая жидкость (сырой древесный узел) содержит метиловый спирт, в количестве 1—2%, но кроме него и многие другие продукты, среди них уксусную кислоту (10%) и ацетон (0,5%). Уксусная кислота выделяется обработкой бдкй известью; метиловый спирт очищается фракционной перегонкой или другими способами.

Он применяется в технике при изготовлении антифризов, красок, форм пластмасс, для денатурирования (48) пищевого этилового спирта и т. д.

Метиловый спирт горит бледно-голубым пламенем и смешиваясь с водой во всех отношениях; при этом смешении происходит уменьшение объема и выделение теплоты. Физические свойства его описаны в п. 45, точка плавления—93,9°.

Этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.

47 Этиловый спирт—обыкновенный пищевой *вишый спирт*, получаемый в больших количествах экстрактивом сахара и веществ, содержащих сахар, состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Под влиянием каталитического вещества *цимаза*, которое выделяется дрожжевыми грибами (*Saccharomyces*), эти вещества расщепляются на уксусную и спирт по формуле (см. п. 232):



По этой формуле реагирует почти 95% глюкозы. Вместе со спиртом при этом получаются побочные продукты: *глицерин*, *липидная кислота* и различные высшие спирты того же ряда, именно амилы; при этом последние доминируют, впрочем, не из глюкозы, а из обычных веществ, содержащихся в исходном материале. См. п. 200.

Для технического получения спирта исходным материалом берут не чистые виды сахара (это было бы слишком дорого), а материал, богатый крахмалом ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), напр., картофель или ржаной зерновой хлеб; действием *цимаза* (так наз. неоформелиновых ферментов, п. 232) крахмал переводят в мальтозу, которая, присоединяя 1 частицу воды, расщепляется на 2 частицы глюкозы.

¹⁾ Генераторный азот получается при пропускании воздуха над раскаленным углем.

48 Продажный спирт (алкоголь) всегда содержит воду: чтобы получить из него безводный или абсолютный спирт (алкоголь), к высокопроцентному спирту прибавляют столько негашеной извести, чтобы куски ее выставлялись над уровнем жидкости, и затем оставляют сосуд постоять не только дней, или в течение нескольких часов нагревают с обратным холодильником, а затем отгоняют спирт. Даже и с меньшими потерями абсолютный спирт получается нагреванием высокопроцентного спирта с небольшим количеством негашеной извести в термически закрывающемся котле до 100° в течение нескольких часов.

Если хотя бы из разведенного спирта получить высокопроцентный, то сначала нужно концентрировать его посредством перетяжки на водяной бане. Это же можно достигнуть прибавлением твердого поташа до насыщения раствора. При этом жидкость делится на два слоя — нижний, водный и верхний, спиртовый. Содержание спирта в котором достигает 91,5 объемных процентов.

Абсолютный спирт — легко воспламеняющаяся, бесцветная жидкость с своеобразным запахом. Он кипит при 78° и затвердевает при $-111,8^{\circ}$, горит бледно-голубым, слабо свечящимся пламенем, гидролизуется и смешивается с водою во всех отношениях, при смешении происходит уменьшение объема и выделение теплоты. Наибольшее уклонение происходит при смешении 52 объемов спирта с 48 объемами воды. Если смешение происходит при температуре в 20° , то вместо 100 объемов смеси получается только 96,4.

Для того, чтобы убедиться в том, что спирт действительно безводен, определяют его удельный вес, физическую постоянную, которая для жидкостей принимается за то как главный признак чистоты их. Очень удобный и чувствительный способ определения в спирту следов воды описан в п. 74.

То обстоятельство, что для индустрии и государства необходимо очень часто определять содержание спирта в водных растворах, побудило некоторых ученых, между прочим Баумхана и Менделеева, выработать особые таблицы, при помощи которых, на основании удельного веса и температуры такой смеси, можно вычислить содержание в ней спирта. В таблицах даны удельные веса водных растворов для содержания спирта от 0 до 100 г с промежутками в 1, и для температур от 0 до 30° с интервалами в 1. Удельный вес определяется по большей части ареометром.

В торговле содержание спирта в водных растворах определялось раньше по объемным процентам по спиртометру Трапезса. С 1888 г. были введены спиртометры, которые показывают содержание спирта в смеси при нормальной температуре в 15° в весовых %.

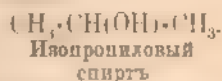
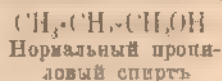
Спиртъ употребляется, главнымъ образомъ, какъ напитокъ. Большой или меньшій вредъ отъ его употребленія зависитъ отъ степени чистоты: вкусъ его особенно вредитъ примѣсъ сивушнаго масла. Въ industry спиртъ употребляется для приготовленія лаковъ, политуръ, красокъ, какъ исходный материалъ для фармацевтическихъ препаратовъ (хлороформъ, хлоралъ, йодоформъ) и т. д. Затѣмъ онъ примѣняется, какъ топливо, и употребляется для сохранения анатомическихъ препаратовъ. Въ лабораторияхъ, спиртъ находитъ самое широкое примѣненіе, какъ прекрасный растворитель громаднаго количества органическихъ соединений. Спиртъ, предназначенный не для питья и для иныхъ цѣлей, путемъ прибавленія указанныхъ закономъ веществъ дѣлается негоднымъ къ употребленію (денатурируется); въ такомъ видѣ онъ освобождается отъ акциза.

Въ Германии денатурирование производится посредствомъ примѣсенія дрѣвснаго спирта и пиридина; но для техническихъ цѣлей примѣняются и другіе денатурирующіе средства.

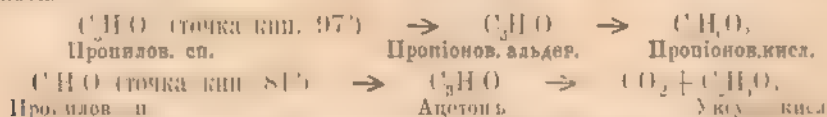
Реакціей на спиртъ служитъ образование йодоформа при прибавленіи къ спирту раствора йодкаго кали и йода (152).

Пропиловые спирты, C_3H_8O .

49. Имѣются два пропиловыхъ спирта: одинъ, нормальный, кипитъ при 97° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 0.804; другой кипитъ при 81° и обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ въ 0.789. На основаніи вышеприведенныхъ изложеній возможны только два изомера, именно:



Является вопросъ, какая структурная формула соответствуетъ высококипящему и какая низкокипящему пропиловому спирту. Ответъ на этотъ вопросъ даетъ реакція окисленія. Изъ обоихъ спиртовъ при окисленіи получаютъ соединенія C_3H_6O , но неодинаковыя для обоихъ: ибо при дальнѣйшемъ окисленіи соединенія C_3H_6O (пропионовый альдегидъ) получаемаго изъ спирта съ высшею точкой кипѣнія, получается соединеніе $C_3H_4O_2$, называемое пропионовою кислотою, въ то время, какъ изъ другого соединенія C_3H_6O (ацетонъ) образуются углекислота и уксусная кислота:



Пропионовая кислота имѣетъ строеніе $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$; структура ацетона $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$; ниже это будетъ доказано. Отсюда видно, что только формула нормальнаго спирта допускаетъ образованіе соединенія со строеніемъ пропионовой кислоты. Ибо это образованіе можно объяснить замѣщеніемъ двухъ атомовъ водорода въ пропиловомъ спиртѣ однимъ атомомъ

кислорода. Но это замѣщеніе только въ пропиловомъ спиртѣ можетъ вести къ образованію соединенія съ строеніемъ пропионовой кислоты. Съ другой стороны отнятіе двухъ атомовъ водорода изъ C_3H_8O только при такой структурной формулѣ, какая дана для изопропиловаго спирта, можетъ повести къ соединенію со структурою ацетона. Следовательно, спиртъ съ высшей точкой кипѣнія долженъ имѣть нормальное строеніе, а спиртъ съ низкой точкой кипѣнія долженъ быть изопропиловымъ.

Вообще первичные и вторичные спирты различаются по своему отношенію къ окисленію.

Согласно приведеннымъ въ п. 44 общимъ формуламъ, во всѣхъ первичныхъ спиртахъ имѣется группа C_2H_5OH , которая можетъ превратиться при окисленіи въ характерную для кислотъ группу $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ OH \end{smallmatrix}$ (карбоксильную группу); во всѣхъ же вторичныхъ спиртахъ имѣется группа $-C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, которая при отщепленіи двухъ атомовъ водорода даетъ группу $-C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \parallel O \end{smallmatrix}$, характерную для кетонъ (гомологи ацетона).

Следовательно, при окисленіи первичные спирты даютъ *кислоты* съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, а вторичные *кетоны* съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ еще и нѣчто иное. При переходѣ нормальнаго пропиловаго спирта въ пропионовую кислоту и при образованіи ацетона изъ изопропиловаго спирта (алкоголя) окисленіе происходитъ на томъ же атомѣ углерода, который уже связанъ съ кислородомъ. Окисленіе всегда идетъ именно такимъ образомъ; можно принять, какъ общее правило, слѣдующее положеніе: если какое-нибудь органическое соединеніе подвергнуть окисленію, то оно пройдетъ въ частицѣ на томъ мѣстѣ, гдѣ уже имѣется кислородъ, или, какъ часто выражаются, гдѣ окисленіе уже началось.

Нормальный пропиловый спиртъ можетъ быть полученъ перегонкой свиногого сала. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ неприятнымъ запахомъ и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ; изопропиловый спиртъ также жидкость, но не содержится въ свиномъ маслѣ. Онъ получается возстановленіемъ ацетона.

Бутиловые спирты, $C_4H_{10}O$.

50. Извѣстны четыре бутиловыхъ спирта, т. е. такое ихъ количество, какое возможно по структурной теоріи. Возможныя структурныя

формулы уже даны въ п. 44. Здѣсь мы еще разъ рассмотримъ, выражаютъ ли онѣ действительно свойства четырехъ изомеровъ. Изъ этихъ спиртовъ два, именно съ точками кипѣнія 117° и 107° даютъ при окисленіи кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода. Следовательно, они должны имѣть строеніе 1 и 3, такъ какъ въ обоихъ имѣется группа CH_2OH . По основаніямъ, которыя будутъ изложены дальше, алкогюлю, кипящему при 117°, приписывается 1 структурная формула, а кипящему при 107°—3 структурная формула. Третій бутиловый спиртъ, имѣющій точку кипѣнія 108°, можно перевести окисленіемъ въ кетонъ съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, что выражается 2 структурной формулой. Наконецъ, четвертый представляетъ при обыкновенной температурѣ твердое тѣло, плавится при 25,5° и кипитъ при 83°.

Вслѣдствіе того, что изъ четырехъ теоретически возможныхъ формулъ три относятся къ тремъ вышеописаннымъ спиртамъ, для послѣдняго остается только одна структурная формула, формула третичнаго спирта. Эта формула, отнесенная путемъ исключения другихъ соединений, къ спирту, имѣющему точку плавления 25,5°, въ самомъ дѣлѣ даетъ представленіе о его химическихъ свойствахъ. Именно, при окисленіи его не получается ни кислоты, ни кетона съ четырьмя атомами углерода молекула сразу расщепляется на молекулы съ меньшимъ числомъ углеродныхъ атомовъ. Если припомнить, что спиртъ долженъ имѣть группу CH_2OH , чтобы дать при окисленіи кислоту съ такимъ же количествомъ атомовъ углерода, или группу $\begin{pmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{pmatrix}$, чтобы дать кетонъ съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ, то мы увидимъ, что ни одно изъ этихъ соединений не можетъ быть получено изъ третичнаго спирта. Следовательно, если и здѣсь окисленіе начнется, какъ это всегда бываетъ, у того атома углерода, съ которымъ уже связанъ кислородъ, то молекула тотчасъ же должна распасться.

Вышесказанное относится ко всемъ третичнымъ спиртамъ; следовательно, въ окисленіи мы имѣемъ средство для распознаванія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ. Это получеиіе мы можемъ формулировать такъ:

Первичный спиртъ даетъ при окисленіи кислоту съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, вторичный спиртъ даетъ при окисленіи кетонъ съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода, при окисленіи третичнаго спирта частица его распадается съ образованіемъ соединений, изъ которыхъ каждое содержитъ меньшее число атомовъ углерода въ частицѣ.

Существует еще несколько других способов различать первичные, вторичные и третичные спирты. Простейшим является способ, основанный на разложении спиртов при нагревании. Первичные спирты выносятся без разложения температурой в 360° (точка кипения этанола), при которой вторичные спирты разлагаются. Они в свою очередь выносятся без разложения температурой в 218° (точка кипения ацетона), при которой разлагаются третичные.

Итак, для того, чтобы узнать, представляешь ли данный спирт собою первичный, вторичный или третичный спирт, определяют плотность его паров при двух указанных температурах: смотря по тому, нормальна она или нет, сейчас же можно и решить, с каким видом спирта мы имеем дело.

Амиловые спирты, $C_5H_{12}O$.

51. Спирты с пятью атомами углерода называются *амиловыми*. Это — жидкости с неприятным запахом.

У одного из этих спиртов наблюдается замечательный случай изомерии. Выше мы видели, какое представление о расположении атомов в частях молекул дают показания изомерии. При тщательном изучении свойств соединения можно из всех структурных формул, которые возможны для данного молекулярного состава, установить одну, исключая все остальные. Наоборот, определенная структурная формула может быть годной только для одного соединения, так как структурная формула представляет собою выражение для вполне определенного комплекса свойств; если комплексы эти не одинаковы для двух соединений, — это должно быть видно по их формулам.

Однако известны три различных изомера упомянутого карбинола, которым после самого тщательного изучения приходится приписать одну и ту же структурную формулу (1). Формула эта:



Эта структурная формула вытекает между прочим из того, что эти спирты при окислении дают кислоту, структура которой легко может быть установлена синтезом (166). Три амиловых спирта этого строения имеют одинаковые химические свойства, их физические свойства также почти одни и те же, но именно по одному из последних они легко отличаются друг от друга: если пропускать прямолинейно поляризованный луч через раствор каждого из этих изомеров, то плоскость поляризации его вращается одним из них вправо, другим — влево, а третий — проходящий через третий — остается неизменной: спирты эти оптически активны (27,2).

Активный амиловый спирт с молекулярного веса 47 обладает углом вращения $[\alpha]_D = +30$. Он отличается от изоэтанолана запахом и тем, что не вызывает кашля, как последний.

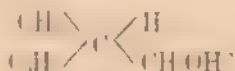
Так как различие этих оптически активных соединений здесь и в других подобных случаях зависит только от физической посто-

янной, тогда как химические свойства их одинаковы, то может явиться вопрос, не имеем ли мы здесь дело с чистым *физическим* различием, обусловленным различным расположением *молекул*, как это приходится допустить для диморфных и пол. тв. тв. Два обстоятельства говорят против этого. Во-первых, то что различное расположение молекул мыслимо только в твердых телах, потому что только в них молекулы могут иметь определенное положение по отношению друг к другу, тогда как молекулы газов и жидкостей, как принимають, движутся свободно по оптическая активность существует и у них. Для жидкостей можно было бы еще добавить дополнение что в них свободно движутся не отдельные молекулы, а целые конгломераты расположенных в известном порядке молекул. Если бы причиной оптической активности было это обстоятельство, то мелкие оптически активные тела, будучи переведены в парообразное состояние, при нормальной плотности паров не вращали бы плоскость поляризации луча. На самом деле вращение это происходит, как это показать Био, а затем Геррикс. Здесь о различном расположении *молекул* не может быть и речи, так как в паре нормальной плотности каждая молекула движается *отдельно*.

Во-вторых, оптическая активность остается и у дериватов активных веществ.

Отсюда вытекает важный вывод, что вращение плоскости поляризации жидкими и растворенными веществами должно иметь причиной строение самой молекулы. Вместе с тем возникает вопрос, какой особенностью строения молекулы обуславливается оптическая активность. Дальнейшее рассмотрение посвящено выяснению этого вопроса.

Н-б-вращающий амилловый спирт, структурная формула которого, как дано выше:



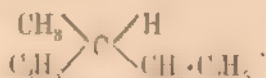
может быть обработкою газообразным водородом превращен в *водный амаль* для которого, следовательно получается формула:



Это соединение оптически активно. Если водный амаль обработать водородом *in statu nascendi* то атом йода заманится атомом водорода и получится *пента*ль:



Это соединение оптически не активно. Но если юдистый амаль смешать съ юдистымъ этиломъ и эту смесь обработать азидомъ, то образуется гептанъ:



оптически активное вещество.

Если мы попытаемся найти, чѣмъ отличаются этихъ три активныхъ оптически соединения отъ оптически неактивного гептана, то увидимъ, что только въ этомъ последнемъ съ среднимъ углероднымъ атомомъ связаны двѣ одинаковыя (метилныя) группы, тогда какъ въ остальныхъ трехъ соединенияхъ въ четыре группы, связанная съ среднимъ углероднымъ атомомъ, различны.

52. Вант Гоффъ открылъ, что вообще въ оптически активныя соединения имѣется по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ углерода, связанный съ четырьмя различными атомами или атомными группами. Такой углеродный атомъ онъ называетъ „асимметричнымъ“.

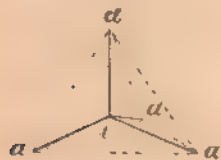
Выше мы уже говорили, что существуетъ три амиловыхъ спирта съ одинаковой структурной формулой изъ которыхъ одинъ вращаетъ плоскость поляризации вправо, другой—влѣво и третій неактивенъ. Существование трехъ такихъ изомеровъ при наличности одного асимметричнаго углероднаго атома представляетъ общее явленіе: изъ двухъ оптически активныахъ изомеровъ одинъ вращаетъ плоскость поляризации вправо на столько же, на сколько другой вращаетъ ее влѣво. Вант Гоффъ показалъ, что если мы составимъ себѣ определенное представление о расположеніи атомовъ въ пространствѣ, то окажется, что это число изомеровъ является необходимымъ слѣдствіемъ существованія асимметричнаго углероднаго атома въ частицѣ. Вант Гоффъ исходитъ изъ того, что четырехвалентность углероднаго атома обуславливается тѣмъ, что на поверхности его находится четыре центра притяженія. Поэтому онъ способенъ присоединять къ себѣ атомы или атомныя группы по четыремъ направленіямъ (съ четырехъ сторонъ).

Изъ различныхъ представлений, которыя можно составить относительно этихъ направленій наиболее согласнымъ съ фактами является представление, что углеродный атомъ находится въ центрѣ правильнаго тетраэдра и единицы сродства направлены къ угламъ послѣдняго (см. фиг. 25). Если въ двухъ модельхъ атомовъ¹⁾ помѣстить группы R, P и Q

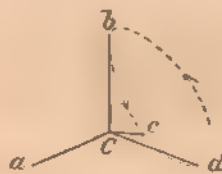
¹⁾ Пониманіе данныхъ выше разсужденій замѣтно облегчается, если при этомъ себѣ представить изъ углеродныхъ атомовъ съ ихъ единицами сродства. Это трудно сдѣлать, выдѣлавъ себѣ сначала шарикъ изъ пробки. Онъ пред-

соединении $C \cdot R_2Q$, $C \cdot R \cdot PQ$ или $C \cdot R_3P$ на различных мбетах, то поворачивая модель, ее всегда можно привести в такое положение, что одинаковые группы будут совпадать друг с другом, другими словами, обе формы идентичны. У соединений с такими общими формулами изомерия не бывает.

Для соединений вида $C \cdot RPSQ$, т. е. с асимметричным атомом, это допущение приводит к двум изомерам. Но из фиг. 26 и 27 (а еще лучше на моделях) видно, что возможны два таких различных расположения этих четырех групп, которые относятся друг к другу, как предмет к своему изображению в зеркале, и ни при каком поворачивании не могут быть наложены друг на друга. Такая фигура не имеет ни одной плоскости симметрии, откуда и название „асимметричный углеродный атом“.



Фиг. 25.



Фиг. 26.



Фиг. 27.

Одно изомерное соединение вращает плоскость поляризации вправо на столько же, на сколько другой изомер вращает ее влево. Теперь причину этого легко видеть. Вдв. вращение плоскости поляризации обуславливается расположением атомных групп около асимметрического атома углерода. Поэтому, если группировка, изображенная на фиг. 26, является причиной вращения плоскости поляризации вправо, то обратное расположение (фиг. 27) необходимо должно производить равное по прямо противоположное вращение. Выше уже было сказано, что при существовании в молекуле одного асимметричного углеродного атома образуются не два, а три изомера: один правовращающий, один левовращающий и один оптически неактивный. Но последние, как это можно доказать аналитическим и синтетическим путем, всегда представляет собой равных количеств право- и левовращающих соединений. Тогда вращения плоскости поляризации, численно равные, но противоположные по знаку, взаимно уничтожают друг друга.

ставитель сою атом углерода. Эти четыре свойства можно представить в виде не особенно толстых проволочек около 10 см. длиной с заостренными концами. Проволочка вставляется в проточный шарик по закручиванию показанная на фиг. 25. Чтобы изобразить связи атомов с атомными группами, а концы проволочек так закручиваются, различия окрашенные латексные шарики, различная окраска их показывает, что группы отличаются друг от друга.

Эта изомерия, называемая пространственной изомерией или стереоизомерией, не может быть выражена обыкновенными структурными формулами на плоскости отсюда и получается кажущееся противоречие, что будто бы одна структурная формула может представлять два различных соединения. Поэтому введенный теорией Вант-Гоффа о расположении атомов в пространстве совершенно не затрагивается тот важный принцип, что изомерия зависит от расположения атомов в частице.

53 Кроме вышеизложенного есть еще оптическая изомерия, известная еще два столетия, однако не могла быть выражена. Известно же, что было бы думать, что единицы скорости вращения атома не равнозначны. Тогда соединения типа CX_3Y давали бы изомеры, чего никогда не наблюдалось.

Затем можно было бы и ходить иль допустить, что в упомянутой изомерии является разное движение атомов внутри частицы. Тогда оптическая изомерия тоже была бы возможна при температуре абсолютного нуля, так как при ней прекращается движение атомов и температура понижается температуры вынуждено бы уменьшение разности вращательной способности изомеров, но и на это нет ни малейших указаний опыта.

Высшие спирты, $C_nH_{2n+2}O$.

54. Об их физических свойствах см. п. **45**. Из них следует назвать *цетиловый спирт*, $C_{25}H_{52} \cdot OH$, представляющий главную составную часть спермацета, и *мирициловый*, $C_{26}H_{54} \cdot OH$, содержащийся в пчелином воске. Число возможных изомеров для этих высших соединений конечно очень велико, число известных, напротив, — очень мало. Из высших членов известны только нормальные, первичные.

О способах получения вторичных и третичных спиртов см. п.п. **97** и **111**; об определении гидроксильных групп в органических соединениях п. **95**.

Алколяты.

55 Алколяты суть соединения, получающиеся замещением водородного атома в гидроксильном остатке металлом. Самыми известными являются метилат натрия CH_3ONa и этилат натрия C_2H_5ONa , белые порошки, образующие кристаллические соединения с соответствующими спиртами. Они легко растворимы в этих алколятах, применяются при многих синтезах.

Прежде думали, что при прибавлении воды к раствору алколята в абсолютном спирте вся вода идет на образование $NaOH$ и спирта, но исследования Лобри де Брюиня показали, что при этом наступает состояние равновесия:



Доказательство этого в п. **62**. Алколят и чистый натрий превращаются, значит, отчасти также в воду и алколят.

Спиртовый раствор этилата натрия обычно получаемый путем растворения кусочков натрия в избытке абсолютного алкоголя, постепенно становится коричневым вследствие окислительного процесса (образование альдесидов см. п. 115), между тем раствор метилата натрия в метиловом спирте остается без изменения. Вследствие этого последний раствор часто заслуживает предпочтения при синтезах.

Галоидопроизводные, эфиры простые и сложные.

56 В неорганической химии известны многие соединения, содержащие гидроксильную группу, это основания, которые обнаруживают большое сходство во своих свойствах. Это сходство легко приписать присутствию во них общи для всех составной части OH , которая в водных растворах присутствует как ион.

Водный раствор спирта не проводит электрического тока; следовательно, алкоголь не разлагается на ионы, что видно также и из того, что такой раствор не обладает щелочной реакцией, т. е. не содержит ионов OH . Вместе с тем, является вопрос, имеют ли спирты вообще свойства оснований.

Ответ на это должен быть утвердительный, так как алкоголи вступают с кислотами, выделяя воду, в такие же реакции, как и основные вещества.

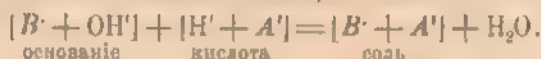


основа- кисло- сложн.
ние та эфирь

Эти соединения, похожие на соли металлов, называются сложными эфирами.

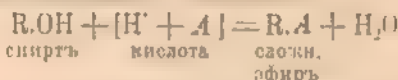
Соответственно отличию оснований от алкоголя, и способ получения сложных эфиров отличается от способа образования солей.

Образование соли из кислоты и основания происходит моментально. Это реакция ионов, так как водородный ион кислоты соединяется с гидроксильным ионом основания („Неорг. Химия“, п. 66)



основание кислота соль

Образование сложного эфира напротив идет крайне медленно, особенно при обыкновенной температуре. Здесь мы имеем реакцию между не ионизованным алкоголем и кислотой



Вообще доказано, что реакции ионов совершаются сразу, а молекулярные протекают по большей части медленно.

Многие основания могут отщеплять воду и превращаться в ангидриды или окиси. И в этом отношении спирты походят на основания. При отщеплении одной молекулы воды из двух молекул спирта получается соединение $(C_nH_{2n+1}O)_2(C_nH_{2n+1})_2$, или, если отщепление воды произошло у двух различных спиртов, $C_nH_{2n+1}O(C_mH_{2m+1})_2$. Соединения эти называются простыми эфирами. Соединения второго вида называются смешанными эфирами.

Галогидпроизводные.

57. Галогидные соединения могут рассматриваться, как сложные эфиры галогидрогенных кислот. Как это вытекает и из образований их при взаимодействии спирта и галогидоводорода.



Чтобы приготовить этим путем галогидное соединение, насыщают спирт сухим галогидоводородом и затем нагревают в закрытом аппарате (запаянной трубке) или с обратным холодильником.

Нагревают также алкоголь с сухой кислотой и галогидными солями щелочных металлов:



О двух других способах образования галогидных соединений, о которых были уже вкратце упомянуты (30. 43), нужно сказать еще следующее.

Действие галогидных соединений фосфора на спирты. Иногда оно протекает весьма бурно. Поэтому при приготовлении бромистых или йодистых соединений исходят не из готовых PI_3 или PBr_3 , а прямо используют фосфор и бром или йод. Напрямь, для приготовления бромистого этила в крепкий этиловый спирт вводят некоторое количество нерастворяющегося в нем красного фосфора, затем по каплям приливают тот же хлорокисельно охлажденный. Каждый атом брома образует с фосфором PBr_3 , образуя с алколем бромистый этиль:



Бром осторожно добавляют до тех пор, пока не введут такое количество по уравнению количества его. Затем оставляют смесь и стоят, чтобы реакция прошла возможно полно и в результате получить смесь, состоящую главным образом из фосфористой кислоты и бромистого этила. Как как последний кипит при 38.4° , а кислота не летуча, то оба соединения могут быть разделены перегонкой на водяной бане.

Только что было сказано, что продуктами реакции являются главным образом фосфористая кислота и бромистый этиль, тогда как вышедшее уравнение позволяет предполагать, что они состоят только из этих двух веществ. Реакция органических соединений редко происходит чисто в большинстве случаев рядом с главной реакцией протекает одна или несколько побочных. Причину этого нужно видеть в том

Из этой таблицы видно, что только самые низшие хлористые соединения и бромистый метиль представляют собою при обыкновенной температуре газообразные тела. Большинство других—жидкости, высшие члены твердые тела. Удельный вес хлористых соединений вообще меньше 1 и понижается по мере возрастания числа углеродных атомов. Уд. вес низших членов бромистых и йодистых производных значительно больше 1, но понижается с возрастанием числа углеродных атомов, такъ что высшие члены этого гомологического ряда тоже легче воды. Во воде все эти соединения растворимы очень мало, и, напротив, легко растворяются во многих органических жидкостях. Низшие члены имеют приятный эфирный запах. Галогенпроизводные по своему действию на азотнокислосе серебро сильно отличаются от галогидных соединений металлов. Галогиды послѣднихъ въ водномъ или спиртовомъ раствѣ тотчасъ же и полно выпадаютъ въ видѣ галогенида серебра. Напротивъ, изъ растворовъ галогенпроизводныхъ органическихъ соединений при дѣйствіи на нихъ азотнокислымъ серебромъ или вовсе не выпадаетъ галогенида серебра или выпаденіе происходитъ только постепенно.

Это явленіе объясняется какъ въ н 56 тѣмъ, что въ первомъ случаѣ мы имѣемъ реакцію ионовъ, а во второмъ молекулярную реакцію. Она доказываетъ, что растворъ галогенпроизводныхъ углеводородовъ совсѣмъ не содержитъ или содержитъ очень мало галогидныхъ ионовъ.

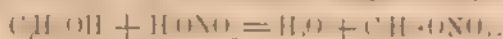
Галогенпроизводные могутъ быть переведены одно въ другое. Можно, напримеръ, водородъ производныхъ получать нагреваніемъ хлористыхъ соединений съ KJ , CaJ и т. д. Часто эти превращенія идутъ не нацѣло. Главнымъ образомъ токсичными соединениями пользуются для введенія новыхъ углеродныхъ радикаловъ въ органическія соединения.

Нѣкоторыя фторпроизводные углеводородовъ сами собою летучи чѣмъ соотвѣтствующія хлориды и соединения и могутъ быть между прочимъ получены дѣйствіемъ фтористаго серебра на хлориды.

Сложные эфиры другихъ минеральныхъ кислотъ.

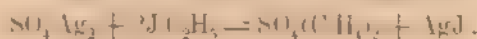
60 Нѣкоторыя сложные эфиры очень многихъ минеральныхъ кислотъ. Большинство изъ нихъ не имѣетъ ни теоретическаго ни практическаго значенія. Общие методы полученія суть:

1 Дѣйствіе кислоты на абсолютный спирт, напр.:

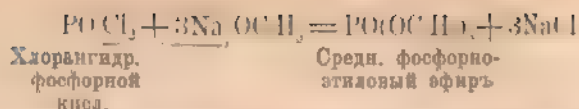


Азотноистил. эфиръ

2 Дѣйствіе галогенида соединенія на серебряныя соли, напр.:



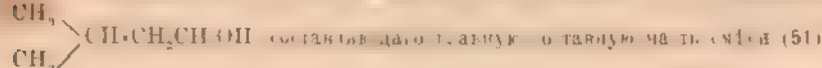
3 Дѣйствіе хлорангидридовъ минеральныхъ кислотъ на алкоholes или алкоholes.



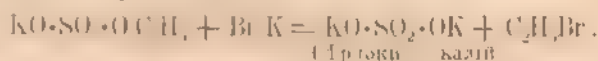
Однако важны кислоты эфиры, этиловый эфир, эфирной кислоты или этилоэфирная кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ получается при смешении этилового спирта с концентрированной эфирной кислотой. При этом не происходит полного превращения: наступает некоторое состояние равновесия (см. п. 99) и потому всегда остается свободная эфирная кислота, которую приходится отделять от полученного сложного эфира. Этого легко достигнуть, переводя этилоэфирную кислоту в бариевые, стронциевые или кальциевые соли, которые легко растворимы в воде, тогда как эфирнокислые соли этилхлоридов в воде нерастворимы. Поэтому нейтрализуют смесь углекислым барием, чтобы получить раствор бариевой соли этилоэфирной кислоты

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, из которой, посредством разложения ее потребными количеством эфирной кислоты, получают свободный сложный эфир. Он представляет собою при обыкновенной температуре маслянистую жидкость, смешивающуюся с водой во всех отношениях. В водном растворе разлагается на эфирную кислоту и алкоголь, при обыкновенной температуре медленно, а при температуре кипения быстро.

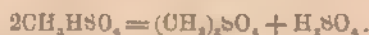
Бариевые соли этилоэфирных кислот различаются своей растворимостью в воде, потому реакция для кристаллизации их можно (отчасти) отделять друг от друга. Таким образом Пастеру удалось из смеси амилонных спиртов, кипящих при $100-113^\circ$ которую можно получить реакцией перегонкой сложного масла, отделить от смеси кипящих амилонных алкогелей от изобутикарбинола



Соли этилоэфирной кислоты кристаллизуются хорошо, калиевая соль иногда употребляется для получения эфиров. Например, очень удобно получать бромистый этил сухой перегонкой смеси бромистую кали и калиевой соли этилоэфирной кислоты:



Средний метиловый эфир эфирной кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ получается при перегонке метилового спирта (кислого метилового эфира) в разбавленном пространстве:



Он представляет собою маслянистую жидкость, кипящую при 188° , часто применяется для введения в соединения метильных групп.

Простые эфиры.

61. Соединение этих соединений, изомерных со спиртами, дается синтезом. Вильямсоны: действие алкогеля на галогенпроизводные:



Этот синтез является дальнейшим подтверждением, установленным в п. 43 допущения, что в спиритах, замещен металлом водород гидроксильного остатка, так как установлено, что если бы это было не так и, следовательно, если бы металл замещал водород, связанный непосредственно с углеродным атомом, то формула метилата натрия, например, была бы



и при действии йодистого этила из него было бы получено пропиловый спирт:



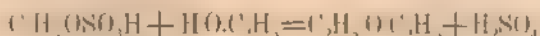
чего на самом деле нет. При этой реакции получается метиловый эфир, который действительно имеет эмпирическую формулу спирта, но совсем не обладает свойствами последнего.

Синтез Вильямса идет хорошо также и тогда, когда алкоголь растворен в слабом спирте (например 50%). Даже при этом разбавлении реакция идет почти так же. Отсюда видно, что даже в таком растворе алкоголь натрия сохраняет, как таковой, т. е. не превращаясь при действии воды в спирт и $NaOH$ (см. п. 55), так как в противном случае не происходило бы образования эфира.

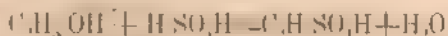
62. Наиболее известным соединением в гомологическом ряду простых эфиров является этиловый эфир, или обыкновенный эфир. Это соединение получается и в технике, и в лаборатории перегонкой этилового спирта с серной кислотой. Для этой цели смесь 5-весеовых частей спирта (90%) с 9-весеовыми частями концентрированной серной кислоты нагревают до 130—140°. Перегоняются при этом эфир и вода почти того как дистилляция началась, в перегонную колбу или делительной воронки пускают струю спирта с такой быстротой, чтобы количество смеси в колбе оставалось приблизительно постоянным. Тогда происходит дальнейшее образование эфира, однако, когда в колбу пришло уже последнее количество содержащегося первоначально в смеси спирта, дистиллят становится все богаче спиртом, пока наконец образование эфира не прекратится совершенно. Объясняется это следующим образом: спирт и серная кислота дают сначала, как мы видели это в п. 60, этилосерную кислоту. При нагревании с водой последняя обмыливается и дает снова кислоту и спирт:



Если же вместо воды на этилобразную кислоту действовать этиловым спиртом, то совершенно аналогичным процессом получается эфир метилсоединенной кислоты:

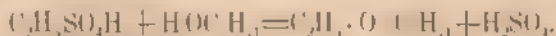


Следовательно образованіе эфира покоится на образованіи этилоэфирной кислоты и ея разложеніи на этиловый эфиръ и жирную кислоту новыми порціями спирта. Такъ какъ жирная кислота при этомъ освобождается, то она можетъ снова давать этилоэфирную кислоту и т. д. Отсюда следовало бы, что небольшое количество жирной кислоты можетъ превратить въ эфиръ неограниченное количество алкоголя, чего на самомъ дѣлѣ не получается. Объясняется это тѣмъ, что при образованіи этилоэфирной кислоты изъ спирта и жирной кислоты получается вода:



Образующаяся вода отчасти перегоняется с полученным эфиром, но часть ее остается в колбе и разлагается только что образовавшуюся этиловую кислоту на спирт и уксусную кислоту. Когда содержание воды в смеси перегонной колбы начинает переходить известную границу, то образование этиловой кислоты прекращается совсем, а вместе с тем прекращается и образование эфира.

Если в первоначальную смесь вместо этилового приливать какой-нибудь другой спирт нездалю передь началомь перегонки, то получается смыванный эфирь:



Это служит доказательством того, что образование афира действительно распадается на две вышеуказанные фазы.

[illegible]

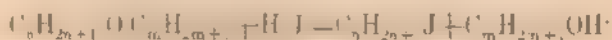
63 Диэтиловый эфир представляет собою бесцветную легкоиспаряющуюся жидкость, кипящую при 35,6°. Его точка плавления лежит при 117,6°; он легко воспламеняется и горит свтящимся пламенем, имѣть сладковатый запахъ и при продолжительномъ вдыханіи приводитъ въ безсознательное состояніе. Такъ какъ постъ пробужденія почти нѣтъ не-приятныхъ послѣдствій, то эфиръ предпочтительнѣе хлороформа для нар-коза. При испареніи эфира происходитъ сильное пониженіе температуры, колба, въ которой находится эфиръ, покрывается снаружы слоемъ льда.

если пропусканием сильной воздушной струи вызвать испарение эфира. До введения кокаина эфиръ применялся въѣдѣтвѣе его охлаждающей способности при испареніи для того, чтобы производить мѣстную анестезію (замораживание) на тѣлѣ. Въ водѣ эфиръ растворимъ мало при 25° растворяется 1 объемъ эфира въ 11.1 объемахъ воды; вода также растворяется въ эфирѣ очень плохо (2 объемныхъ процента при 12°). Въѣдѣтвѣе своей низкой точки кипѣнія эфиръ весьма летучъ, а такъ пары его воспламеняются очень легко и съ воздухомъ даютъ взрывчатую смѣсь, то съ нимъ нужно обращаться осторожно и работать на значительномъ разстояніи отъ пламени.

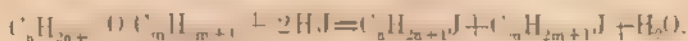
Эфиръ постоянно употребляется въ лабораторіяхъ для растворенія и перекристаллизациі многихъ соединений или для выпѣлачиванья водныхъ растворовъ. Растворенный въ эфирѣ хлопчатобумажный порошокъ представляетъ собою коллодій. Помимо этого эфиръ также применяется въ технику.

64 Гомологи. Диметиловый эфиръ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$, который можетъ быть полученъ тѣмъ же способомъ какъ и обыкновенный эфиръ, представляетъ собою газъ (сжиляется при -20°). Выше 0° жидокъ—ликетъ, а наивыше—твердый кристаллическій тѣла въ тѣлѣ удѣльный вѣсъ между 0.7 и 0.8.

Эфиры сравнительно трудно поддаются химическимъ вѣдѣйствіямъ. При обыкновенной температурѣ кислоты, щелочи и пятихлористый фосфоръ на нихъ не дѣйствуютъ натрій не выдѣляетъ изъ нихъ водорода. Но если эфиры нагревать съ галогеноводородными кислотами, то получаютъ галондопроизводныя. Такъ HJ уже при обыкновенной температурѣ даетъ спиртъ и галондопроизводное:



а при нагреваніи получается вода и иодопроизводное:



Сѣринистыя соединенія.

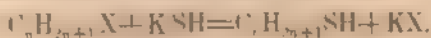
65. Элементы, стоящіе въ вертикальныхъ рядахъ періодической системы, обладаютъ, какъ учить неорганическая химія, сходствомъ типовъ ихъ соединений, что относится къ одинаковости ихъ атомности, и кромѣ того проявляютъ сходство химическихъ свойствъ, а также сходство свойствъ соединений. Опытъ показатъ, что свойства органическихъ соединений, въ которыя входятъ элементы какой-нибудь изъ вышеперечисленныхъ группъ, обладаютъ свойствами подобныхъ имъ неорганическихъ соединений со всѣми отбѣтками сходства и отличія, иногда свойства ихъ выступаютъ

еще отчетливее. Сравнение кислородных соединений, равно, как и до сих пор, съ эфирными сходного строения может доказать —

Алкоголи и эфиры можно представить себѣ производными отъ одного или оба водородныхъ атома которой замѣщены углеводородными радикалами. Соответствующія эфирныя соединения могутъ быть такъ же путемъ произведены отъ эфирводорода. Следовательно, они могутъ быть представлены формулами:



Первые называются меркаптанами, вторые тиоэфирами. Аналогия этихъ соединений съ алкоголями и эфирами ясна прежде всего изъ способа ихъ образования: потому что, если вмѣсто KOH действовать на галогенпроизводное KSH, то получится меркаптанъ:



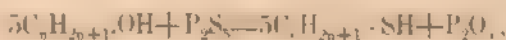
У меркаптановъ мы снова находимъ ту особенность спиртовъ, что одинъ водородный атомъ, въ отличіе отъ всѣхъ другихъ атомовъ молекулы, способенъ замѣщаться металломъ. Поэтому на основаніи соображеній, сходныхъ съ приведенными въ п. 43, мы можемъ принять, что этотъ водородный атомъ связанъ съ эфиромъ, такъ какъ онъ отличается отъ всѣхъ остальныхъ, присоединенныхъ прямо къ углероду.

Такъ же, какъ эфиры получаютъ дѣйствіемъ галогенпроизводныхъ на алкоголяты, и тиоэфиры получаютъ обработкой металлическихъ соединений меркаптановъ, такъ называемыхъ меркаптидовъ, галогенпроизводными углеводородовъ.

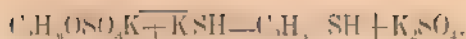
Вода среднее соединеніе эфирводорода: слабая кислота, сообразно этому алкоголь даетъ алкоголяты не со щелочами, а только при дѣйствіи на самые щелочные металлы, тогда какъ меркаптаны образуютъ меркаптиды даже съ основаниями тяжелыхъ металловъ. Спиртъ, трудно растворимый въ водѣ, напр. амиловый спиртъ, не растворяется и въ щелочахъ; меркаптаны нерастворимы въ водѣ, но легко растворяются въ щелочахъ, образуя меркаптиды, т. е. обладаютъ кислотнымъ характеромъ.

Меркаптаны.

66. Кромѣ описанныхъ способовъ, меркаптаны получаютъ и дѣйствіемъ P_2S_5 на спирты:



или перегонкой смѣси растворовъ калиевой соли этилоэфирной кислоты и сульфидрата калия:



Эти соединения представляют собою жидкости съ значительно болѣе низкой точкой кипѣнія, чѣмъ соответственные спирты, меркаптаны, напр., липить при $+6^\circ$, метиловый спиртъ при 66° они характеризуются крайне неприятнымъ запахомъ, свойство общее почти всѣмъ летучимъ сернистымъ соединениямъ.

Наибъ органъ обонянія очень чувствителенъ къ запаху меркаптановъ, ничтожнейшине изъ слѣды, которые не могутъ быть открыты химическими средствами, узнаются по запаху.

Соединенія меркаптановъ съ металлами меркаптиты извѣстны въ большомъ числѣ, между ними много такихъ, которыхъ хорошо кристаллизуются, такъ напримѣръ, соединения ртути, получаемыя дѣйствіемъ меркаптана на растворъ ртути. Отсюда эти соединения получили и свое названіе: *corpus mercurio aptum* быто обращено до названія меркаптанъ. Подобныя соединения получаютъ и со многими другими металлами, напр., съ висузомъ, мѣдью и свинцомъ, послѣдніе окрашены въ желтый цвѣтъ. Изъ цвѣтъ меркаптитовъ меркаптанъ можетъ быть выдѣленъ въ свободномъ состояніи дѣйствіемъ минеральныхъ кислотъ.

Тиозфиры.

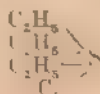
67. Тиозфиры можно получать какъ по способу, указанному въ т. 65 также и обработкой кислотъ эфиромъ серной кислоты съ дѣйствіемъ калию K₂S



Тиозфиры представляютъ соединения, обладающія въ неочистенномъ видѣ отвратительнымъ запахомъ, нечистымъ, при гнѣніи они съ паромъ мѣдо они представляютъ обое пера твердыми въ водѣ жидкими съ солями металловъ образуютъ двойныя соединенія, напр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl}_2$ и обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ соединяться въ двойныя молекулы и многорядныхъ гидросульфидныхъ, образуя кристаллическія съ растворимыя въ водѣ соединения. Эти соединения имеютъ названіе двойныхъ и тройныхъ. При обработкѣ ихъ влажной окисью серебра J замѣняется OH.



А получаются при дѣйствіи окиси этифона, а также растворимы въ водѣ, расщепляясь въ водѣ въ этилъ и сероводородъ и обладають въѣдъ свойствами оснований, напр., дѣйствіемъ даютъ изъ воздуха метанолъ и серную кислоту. Въ нихъ элементъ серы находится въ соединеніи, а напр. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SCl}$, сера является одиновеннымъ элементомъ, который по обонянію обонянія болѣе остро ощущается, атома или одиновеннымъ руды. Поэтому строеніе этихъ соединений должно быть таковы:



Сфироводород медленно окисляется кислородом воздуха. Такое же поведение проявляют и меркаптаны при этом они дают дисульфидные эфиры (так называемые **фирмы**), напр., $C_2H_5-S-S-C_2H_5$.

Что при окислении здесь действительно отщепляется водород, связанный с **сфиром**, и что дисульфид действительно имеет вышеуказанное строение, доказана тем же, что эти соединения ведут себя также как иравненьем, кадиновой соли или лостройной кислоты с K_2S_2 .

Оксиды сфиринистых соединений $(C_nH_{2n+1}SO)_2$ получают окислением тиофиров или кислотой. Их структура легко узнается по тому, что они легко восстанавливаются снова в тиофирмы если бы кислород был связан с углеродом, это было бы невозможно, так как ни спирт, ни эфир, ни тиофир не своего кислорода при восстановлении восстанавливаются.

Сульфоны суть соединения, которыми приписывают структурную формулу $(C_nH_{2n+1}SO)_2$ (68). Они получают при очень сильном окислении тиофиров, а также окислением оксидов сфиринистых соединений водородом *in statu nascendi* не восстанавливаются.

Сульфокислоты.

68. Сульфокислоты представляют продукт полного окисления меркаптанов азотной кислотой. Они имеют формулу $C_nH_{2n+1}SO_2H$. При этом окислении углеродный радикал остается нетронутым, поэтому при сопл этих сульфокислоты получают также и при действии подкисленного производного азотной кислоты:



Так как в меркаптанах **сфра** прямо связана с углеродом, то и в сульфокислотах это должно быть так же. Доказывает, что **сфра** сульфокислоты могут снова восстановиться в меркаптаны. Поэтому строение этих сульфоновой кислоты будет: $CH_3-CH_2-SO_2H$.

Группа SO_2H содержит гидроксил, потому что H дан от гидроксильной группы соединения $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, из которого фактически вода может быть выделена сульфокислота. Итак, строение последней выражается



при чем остается верным, что группа SO_2 строение $\begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$ (69)

или $\begin{array}{c} \diagdown O \\ \diagup \end{array}$, другими словами, является ли **сфра** четырех или шестизатомной (сульфокислоты являются очень сильными кислотами они представляют собой кристаллически сильно гигроскопическая газа, легко растворимая в воде).

В то время что упомянутых соединений $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$ называют **сульфокислотами**, по причине обработки их водородом *in statu nascendi* зтом, что **ра** замещается водородом, получая при этом соединения $C_nH_{2n+1}SO_2H$ называются **сульфинными кислотами**. При действии натриевой соли сульфокислоты на гидондпроизводное углеводорода получают сульфены (67).



структура которых видна по ихъ образованію.

Азотистыя соединенія.

I. Амины.

69. Въ п. **65** было подчеркнуто, что свойства неорганическихъ соединений въ произведенныхъ отъ нихъ соединенияхъ органическихъ во многихъ случаяхъ выступаютъ еще яснѣе. Соединения, о которыхъ мы будемъ говорить въ этомъ отдѣлѣ, даютъ новый превосходный примѣръ въ этомъ смыслѣ.

Подъ *аминами* вообще подразумѣваютъ соединенія, которые могутъ быть произведены отъ аммиака замѣщеніемъ его водородныхъ атомовъ углеводородными радикалами. Наиболее характернымъ свойствомъ аммиака является то, что онъ образуетъ соли съ кислотами, прямо присоединяясь къ послѣднимъ:



При этомъ азотъ становится пль трехатомнаго пятиатомнымъ, отъ чего зависятъ его основныя свойства. То же самое можно сказать и объ аминахъ.

Они проводятъ - по меньшей мѣрѣ выше члены въ эквивалентныхъ водныхъ растворахъ электрическій токъ лучше, чѣмъ аммиакъ (ср. „Неорган. Химія“ пп. **66** и **238**) и следовательно являются болѣе сильными основаниями, чѣмъ онъ.

Точно такъ же обстоятъ дѣло съ тѣми органическими соединеніями, которые соответствуютъ гидрату окиси азота NH_4OH . Послѣдній не существуетъ въ свободномъ состояніи; но онъ образуется въ водныхъ растворахъ аммиака, онъ представляетъ собою весьма нестойкое соединеніе и уже кипѣніемъ раствора разлагается цѣлькомъ на воду и аммиакъ. Его основныя свойства весьма слабы, т. е. водные растворы содержатъ небольшое количество ионовъ NH_4^+ и OH^- , такъ какъ соединеніе это проявляетъ большую склонность къ распаденію на NH_3 и H_2O . Но такое распаденіе оказывается уже невозможнымъ для соединеній, которые вмѣсто четырехъ водородныхъ атомовъ группы NH_4 содержатъ четыре углеводородныхъ радикала; напротивъ, эти соединенія, какъ показали опыты, являются очень устойчивыми. Такъ какъ азотъ въ этомъ случаѣ не можетъ снова стать трехатомнымъ, то основныя свойства этихъ соединеній въ сравненіи съ NH_4OH настолько ослабляются, что амины разлагаются на ионы такъ же лег-

ко, какъ и щелочи, т. е. уже при разведеніи до 1% нормальнаго разведенія диссоціація оказывается почти полной.

Амины образуютъ съ платиной и золотомъ двойныя соли, сходныя съ двойными солями аммиака (NH_4PtCl_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_6$).

Номенклатура и изомерія.

70 Смотря потому, сколько водородныхъ атомовъ аммиака одинъ два или все три замѣнены углеводородными радикалами, амины называются *первичными* (сидняныя основанія, амиды), *вторичными* (имидныя основанія, имиды) и *третичными* (нитрильными основанія, нитриды). Соединенія NR_3OH (R — углеводородный радикалъ) носятъ название *тетрааминныхъ аммоніеыхъ основаній*.

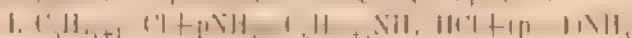
Изомерія аминовъ зависитъ отъ разныхъ причинъ. Прежде всего она можетъ, какъ у алкогелей и г. д. покоиться на строеніи углеродныхъ цѣпей (затѣмъ изомерно можетъ обуславливать положеніе атома азота въ молекулахъ), наконецъ, обѣ эти причины выветъ. Кроме того, здѣсь нужно еще принять во вниманіе первичный, вторичный или третичный характеръ амина.

Соединеніе $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ можетъ быть пропилъ или изопропилъ-аминъ $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ первичный метилэтил-аминъ

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{NH}_2$ вторичный триметил-аминъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}$ третичный

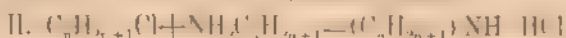
Способы образованія.

71. Если нагрѣвать водный или спиртовый растворъ аммиака съ галогенопроизводнымъ, то происходитъ слѣдующій процессъ:

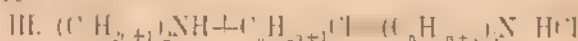


Углеводородный радикалъ становится на мѣсто одного водороднаго атома NH_2 , который съ атомомъ хлора или галогенопроизводнаго образуетъ хлорводородъ. Получаемый такимъ образомъ хлористый водородъ встрѣчается въ растворѣ какъ аммиакъ, такъ и первичный аминъ и соединяется поэтому съ обоими.

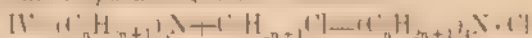
Остающийся свободный первичный аминъ реагируетъ съ галогенопроизводнымъ такимъ же образомъ дальше:



Нѣкоторая часть и этого вторичнаго амина остается свободной и реагируетъ дальше:



II наконец, третичный амин, освобождающийся из соли под действием аммиака, присоединяется к галондпроизводному и дает галонидную соль тетразамещенного аммония:



При вышеприведенных разуждениях допускалось, что аммиак, являть ил. избыток но если даже этого и нет, то вообще при нагревании галондпроизводных с аммиаком процесс протекает все эти четыре фазы. Конечным продуктом этого процесса является, следовательно, смесь первичных, вторичных, третичных аминов и тетразамещенных аммония. Но все же часто можно выбрать такое отношение аммиака и галондозамещенного, что получается определенный амин, как главный продукт. Природа углеводородного радикала оказывает также большое влияние на роль получаемого продукта реакции.

Отделение аминов от аммонийных оснований очень редко, так как в то время как амины летучи а ниже представлений их такие галонобразные аммонийные основания способны перегоняться. Следовательно, если к смеси галонидных солей аминов и аммонийных оснований прибавить избыток кали и подвергнуть раствор дистилляции то перегонятся только амины. Для выделения галонидных солей первичных аминов из полученной смеси применяется главным образом фракционная кристаллизация, по меньшей мере для явных членов ряда, выше члены удобнее разделять фракционной перегонкой (см. также п 72).

Существуют различные способы получения первичных аминов без прямой вторичных и третичных (см. п.п 75, 85, 354 и 409).

Скорость образования йодистых (или бромистых) солей тетразамещенных аммонийных соединений из триэтиламина и йодпроизводного (или бромпроизводного) углеводорода определялась Мевинштеем и Билем. Это бимолекулярная реакция:



протекающая согласно уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

(„Теорет. Хим.” п 50), где k — постоянная реакции, a и b — выраженные в молекулах первоначальные количества амина и йодпроизводного в единицы объема, x — количество обоих, исчезшее по истечении времени t в реакцию. В действительности результаты опытов доказывают, что постоянство k , вытекающей из приведенного уравнения.

При постановке таких опытов смешивались определенные количества амина и йодпроизводного в одном и том же растворителе; температура держалась постоянной и через определенные промежутки времени t определялась величина x . Оказывается, что постоянство k про-

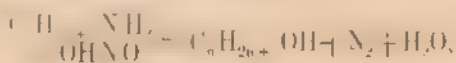
влетает въ самыхъ разнообразныхъ растворителяхъ. Но большое различіе величинъ k зависитъ обыкновенно отъ растворителей. При взаимодействии триэтиламина и йодистаго этила, если растворителемъ служить бензолъ, величина k опредѣляется въ 0,000180. Если же оба реагента растворены въ метиловомъ спиртѣ, то $k=0,0516$, т. е. въ 286,6 разъ больше.

Это не единичный случай при очень многихъ реакціяхъ растворитель оказывается сильнымъ вліяніемъ на скорость реакціи. Удовлетворительнаго объясненія этого явленія у насъ еще нѣтъ.

С в о й с т в а.

72. Первичные, вторичные и третичные амины резко отличаются другъ отъ друга своимъ неодинаковымъ отношеніемъ къ азотистой кислотѣ HONO .

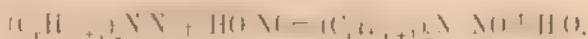
Первичные амины при дѣйствіи азотистой кислоты даютъ спиртъ съ выдѣленіемъ свободнаго азота:



процессъ, совершенно аналогичный разложенію азотистоспиртоваго аммоніа на воду и азотъ:



Вторичные амины даютъ съ азотистой кислотой нитрозо-соединенія, нитрозамины:



желтоватая жидкость съ своеобразнымъ запахомъ, мало растворимая въ водѣ. Концентрированной соляной кислотой они легко превращаются снова въ вторичные амины. Отсюда становится ясно и вышеприведенная структура ихъ, потому что, если бы нитрогруппа была присоединена съ кислородомъ или атомомъ къ атому углерода, то такимъ способомъ нельзя было бы снова получить вторичнаго амины.

Наконецъ, третичные амины не вступаютъ въ реакцію съ азотистой кислотой, но окисляются ею.

Такимъ образомъ отношеніе аминовъ къ азотистой кислотѣ является средствомъ различать три класса ихъ. Но азотистой же кислотой можно пользоваться для выдѣленія чистыхъ вторичныхъ и третичныхъ аминовъ изъ ихъ смѣей. Если къ солянокислomu раствору такой смѣси прибавить концентрированную растворъ азотистокислаго натрия, то вторичный аминъ переходитъ въ нитрозаминъ, собирающійся въ видѣ маслянистаго слоя сверху воднистой жидкости. Онъ можетъ быть отдѣленъ посред-

ством дѣлительной воронки и затѣмъ извлечь эфиромъ; третичный же аминъ не вступаетъ въ реакцію и остается въ видѣ соли въ водномъ растворѣ, откуда можетъ быть полученъ перегонкой при введеніи въ растворъ ѣдкихъ щелочей. Первичный аминъ при этихъ манипуляціяхъ разлагается.

Другой способъ опредѣленія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ аминовъ состоитъ въ томъ, что опредѣляютъ количество углеводородныхъ радикаловъ, которые аминъ можетъ еще присоединить. Если, напримеръ, соединеніе C_3H_7N тождественно съ пропиламиномъ $C_3H_7NH_2$, то при нагрѣваніи съ іодистымъ метиломъ оно даетъ соединеніе $\begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagup \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} NJ$ или

$C_5H_{11}NJ$, если же это $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} NH_2$, то при той же обработкѣ должно полу-

читься $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} NJ$, или C_3H_7NJ если наковаль C_2H_5N представляетъ со-

бою $(CH_3)_2N$, то мы получимъ $(C_2H_5)_2NJ = C_4H_{10}NJ$. По анализу полученнаго іодистаго тетраамиденнаго (опредѣленіе J) можно опредѣлять, представляетъ ли собою соединеніе C_2H_5N первичный, вторичный или третичный аминъ.

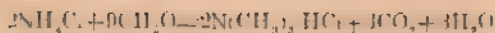
Отдѣльные члены ряда.

73. Нижше члены представляютъ собою тождечіе газы, сильно растворимые въ водѣ: такъ, напримеръ 1 литръ воды при 12,5° растворяетъ 1150 объемовъ метиламина. Слѣдующіе члены обладаютъ низкой точкой кипѣнія и смѣшиваются съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. Эти послѣдніе и нижше члены обладаютъ своеобразнымъ запахомъ сваренныхъ раковъ. Выше члены не пахнутъ и нерастворимы въ водѣ. Удѣльный вѣсъ аминовъ замѣтно меньше 1. Уд. вѣсъ метиламина при 11° только 0,699. Слѣдующая табличка даетъ представленіе о точкахъ кипѣнія:

Углеводородный радикалъ.	Первичный аминъ.	Вторичный аминъ.	Третичный аминъ.
Метилъ	— 6°	+ 7°	+ 3,5°
Этилъ	+19	55	90
n-пропилъ	49	98	156
n-бутилъ	76	160	215
n-октилъ	180	297	366

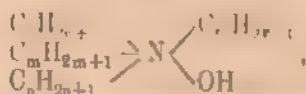
Метиламинъ содержится въ растеніи *Mercouria peruviana* и триметиламинъ въ сельдяномъ разсолѣ.

Триметиламинъ легко получается на рѣзаніи. Запаявъ съ формальдегидомъ въ автоклавѣ до 120—160°:



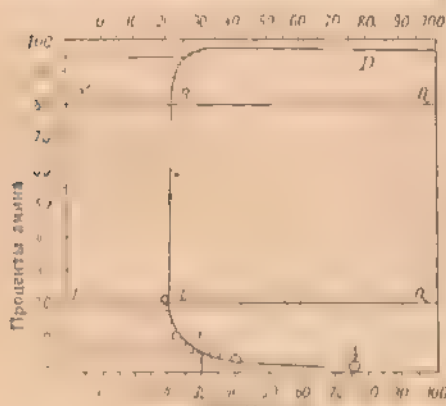
Гидрат окиси тетраметиламмония получается, если к раствору его хлори той соли в метиловом спирте прибавить эквивалентное количество этилового кали. При этом выделяется хлористый калий, от которого и отфильтровывается полученный гидрат окиси тетраметиламмония. К раствору прибавляется немного воды и затем он испаряется при 35° в разряженном пространстве, при чем весь спирт отгоняется. Тогда выкристаллизовывается гидрат основания при дальнейшем обессушивании, раскопывая и давая изощренную окислительную способность.

Структура аммонийных оснований следующая: атом азота является единственным многовалентным атомом, который способен присоединить четыре одноатомных углеводородных группы и один одноатомный гидроксильный остаток, следовательно атом азота в этих телах должен быть признан пятиатомным, и тогда структура аммонийных оснований будет:



где n, m, p и r могут быть одинаковы или различны

74. Триэтиламин растворим в воде, но раствор этого около 20° отстает от воды, в нем образуются два слоя жидкости (фиг. 28). Верхний слой представляет собою раствор воды в аминѣ,



Фиг. 28.

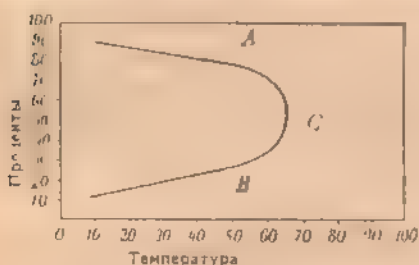
Кривая растворимости триэтиламина и H_2O .

нижний—амин в воде. Если жидкость имеет около 20°, то при самом небольшом повышении температуры—достаточно, напиримѣрь, обхватить сосудъ теплыми руками—можно вызвать образование двухъ слоевъ.

Всѣдствие чего и при какихъ обстоятельствахъ происходит это расслаиванье легко видѣть по двусторонней кривой, изображающей взаимную растворимость системы вода + аминъ. Если аминъ (фиг. 28) растворимъ в теплой водѣ меньше, чѣмъ в холодной и при температурахъ ниже 20° съближается съ водою во всехъ отношеніяхъ. Если къ водѣ, имеющей температуру, напр., 30° прибавлять постепенно аминъ, то онъ будетъ растворяться до тѣхъ поръ, пока содержаніе его въ водѣ не достигнетъ 5% (см. фиг. 28). Тогда растворъ оказываетъ явленіе мутнымъ. При вливаніи чашѣйшихъ порцій амина образуется второй слой жидкости. Если, наоборотъ, при вливаніи воды къ триэламину, то будетъ происходить раствореніе послѣдней до тѣхъ поръ пока содержаніе воды въ аминѣ при температурѣ 25° не достигнетъ 5% (фиг. 28). При дальнейшемъ прибавленіи воды снова образуется два слоя. Кривая DC представляетъ обою растворимость воды въ триэтиламинѣ, а кривая AB

показываетъ растворимость триэтиламина въ водѣ. При температурѣ 25° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 5%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 20%. При температурѣ 20° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 10%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 10%. При температурѣ 15° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 15%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 15%. При температурѣ 10° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 20%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 20%. При температурѣ 5° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 25%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 25%. При температурѣ 0° растворимость воды въ триэтиламинѣ составляетъ около 30%, а растворимость триэтиламина въ водѣ составляетъ около 30%.

триэтиламина в воду. Если температура понижается, то с одной стороны повышается растворимость воды в амине, а с другой—амин в воде пока кривая растворимости не встретится между B и C . То да все поле оказывается разделенным кривой растворимости на две части. Вся точка внутри $ABCD$ соответствует двум слоям жидкости, вне точки вне этой кривой—однородный смеси. Если, например, провести абсциссу PQ для смеси в 20% амина и 80% воды, то при вех температурых до точки R смесь будет однородной, а выше ее неоднородной. Вследствие чрезвычайно крутого поворота отрезка кривой BC из данного случая (это в большинстве случаев не наблюдается) уже ничтожное понижение температуры должно вызывать заметное разделение жидкостей, так как в то время, когда при температуре около 20° при R образуются две жидкости если водный слой содержит 20% амина, этот слой уже при температуре всего на один градус ниже, в точке R' , должен содержать 80% амина для того, чтобы жидкости разделились. Вследствие этого все должно заключаться в том, что вследствие ничтожного повышения температуры должно выделиться такое количество воды, чтобы содержание амина в слое воды повысилось с 20% до 80%.



Фиг. 29.

Обычное направление кривой растворимости двух жидкостей.

Жидкостей возрастает с температурой так же, как растворимость твердых тел в жидкостях. В этом случае кривая имеет обратное направление, как это видно на фиг. 29. Такую же кривую убывающей растворимости имеют очень многие жидкости, но периодична они принадлежать, следовательно к типу триэтиламина.

Вышея температура C (фиг. 29) при которой могут еще образоваться раздельно две жидкости, называется критической температурой раствора. Если она перейдена, то вся жидкость является однородной. Если температура падает ниже этой точки то в однородной жидкости появляются очень мелкие капельки в виде которых снова выделится вторая жидкость. Эта точка, когда жидкость начинает выделять капельки, часто может наблюдаться с большой точностью. Так как часть ACB кривой во многих случаях оказывается довольно длинной то во многих случаях критическая температура падает ниже чем на $0,1^\circ$ при изменении отношения количеств смешиваемых жидкостей на несколько процентов.

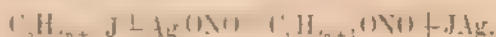
Напротив, критическая температура раствора оказывается очень чувствительной к прибавлению самых малых количеств какого-нибудь третьего вещества. Так Крисмер (Krismer) определил критическую температуру раствора для смеси равных количеств абсолютного спирта и керосина в 15° при содержании в смеси 0,14% воды критическая температура раствора была уже $17,5^\circ$ а при 1,04% воды—температура поднялась до $30,9^\circ$. Поэтому критическая температура растворов оказывается очень чувствительным способом для определения в

спиртъ также въ древнюю спиртъ ацетат и т. д. — небольшое количество воды.

II. Нитросоединенія.

75. При дѣйстви азотистокислаго серебра на йодопроизводное образуются два соединенія, оба съ формулою молекулы $C_nH_{2n+1}NO_2$. Они существенно отличаются другъ отъ друга по точкѣ кипѣнія. Если мы взяли для опыта, напр., йодистый этиль, то получается соединеніе $C_2H_5NO_2$ съ точкою кипѣнія 17° и другое съ точкою кипѣнія $113-114^\circ$. Вслѣдствіе такого различія въ точкахъ кипѣнія эти изомеры легко раздѣлить фракціонной перегонкой.

Соединенія съ низкой точкою кипѣнія разлагаются при обработкѣ ѣдкими щелочами на алкоголь и азотистую кислоту; слѣдовательно, ихъ нужно разсматривать, какъ сложные эфиры азотистой кислоты. Реакція ихъ образованія идетъ по уравненію:



Если эти сложные эфиры подвергнуть восстановленію, то получается спиртъ и амміакъ.

Соединенія съ высокой точкою кипѣнія, называемыя нитросоединеніями, обладают совершенно другими свойствами. При дѣйстви на нихъ ѣдкими щелочами мы не получимъ азотистокислыхъ солей и спиртовъ; при восстановленіи оба кислородныхъ атома замѣщаются атомами водорода и получаются первичные амины:



Отсюда видно, что въ этихъ соединеніяхъ типа $C_nH_{2n+1}NO_2$ атомъ азота долженъ быть присоединенъ прямо къ углеродному атому, какъ въ аминахъ. Съ другой стороны атомы кислорода могутъ быть связаны только съ азотомъ, т. к. восстановление въ аминъ происходитъ уже при обыкновенной температурѣ, и кислородъ, связанный съ углеродомъ, не можетъ быть отнятъ этимъ путемъ. Ни изъ алкогелей ни изъ эфировъ нельзя восстановленіемъ при низкой температурѣ получить соединеній, не содержащихъ кислорода. На основаніи всего этого мы приходимъ къ заключенію, что нитросоединенія имѣютъ строеніе:



Соединенія, содержащія группу NO_2 , азотъ которой связанъ непосредственно съ углеродомъ, называються нитросоединеніями; группа NO_2 называется нитрогруппой.

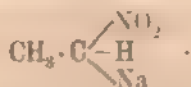
Соединение $C_2H_5NO_2$ называется нитрометаном: $C_2H_5NO_2$ нитроэтаном и т. д. Следовательно, названия этих соединений образуются прибавлением к названию предельного углеводорода приставки „нитро“. Члены этого гомологического ряда вообще называются *нитро-парафинами*, они представляют собою безцветные жидкости с эфирным запахом. Нижние члены мало растворимы в воде. Нитросоединения перегоняются не разлагаясь.

76. Нитросоединения обладают многими очень характерными свойствами. Одно из этих свойств — способность замещать один водородный атом щелочными металлами, в особенности натрием. Лучшее всего получается это соединение при смешении спиртового раствора нитросоединения с спиртовым же раствором этилата или металата натрия. При этом образуется белый мелкокристаллический осадок, плавящийся для нитроэтана, например, состав $C_2H_5NaNO_2$. Малой растворимостью этих натриевых соединений в абсолютном спирте можно с успехом пользоваться для отделения нитропарафинов от других веществ.

Эта способность замещать водород натрием проявляется у нитросоединений лишь тогда, когда у атома углерода, с которым связана нитрогруппа, стоит по меньшей мере один атом водорода. Это видно из

того, что в то время, как вторичный нитропропан $C_3H_7 \cdot C_2H_5 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ NO_2 \end{smallmatrix}$ наряду с нитроэтаном дает металлопроизводное, третичный нитробутан $C_4H_9 \cdot C(CH_3)_2NO_2$ не дает. Вследствие этого раньше вообще полагали, что $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2NO_2$

в этих натриевых соединениях атом металла становится на место атома водорода, связанного с тем же углеродным атомом, у которого стоит нитрогруппа, и поэтому представляли строение $C_2H_5NaNO_2$ в виде:



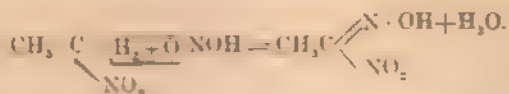
Однако было доказано, что это не верно (См. п. **291**).

Если мы подбавляем к щелочной раствору нитросоединения бромом, то один или несколько атомов водорода замещаются бромом; мы предполагаем, что эти атомы водорода присоединены к тому же углеродному атому, с которым связана и нитрогруппа. Последнее можно доказать тем же способом, как и замещение металлами. в $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2NO_2$

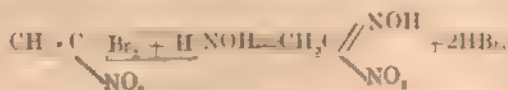
можно ввести еще один атом брома, а в $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} Br \\ NO_2 \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5$ нельзя

77. Очень характерно для нитросоединений их отдаление к азотистой кислоте. Реакция с азотистой кислотой дает способ разделения первичных, вто-

ричных и третичных нитросоединений друг от друга. Обработку азотистой кислотой ведут следующим образом: к железному раствору прибавляют азотистую кислоту и нагрев, а затем прибавляют разбавленную серную кислоту. При этой операции первичные нитросоединения дают нитроловую кислоту:

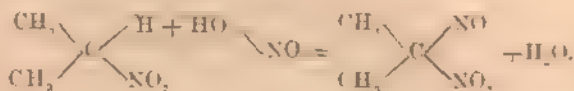


Строение этих соединений ясно из той реакции, при участии которой гидроксилламин H_2NOH на дихромистых проявляет нитросоединения



Нитроловая кислота растворяется в фидких жидкостях, образуя металлические соединения, при чем раствор окрашивается в кроваво-красный цвет. Эта реакция очень характерна. Получаемые при этом соединения хорошо кристаллизуются, но они очень непрочны.

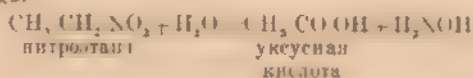
Вторичные соединения дают при той же обработке псевдонитротропы. Предполагают, что в них существует группа атомов $\text{C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{array}$, хотя нельзя привести ни одного примера, доказывающего в пользу такой структурной формулы.



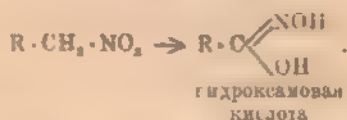
Псевдонитротропы — безцветные твердые тела, которые при переходе в жидкое состояние — при плавлении или растворении — окрашиваются в интенсивный синий цвет, характерный для них.

Наконец, третичные нитросоединения не изменяются при действии азотистой кислоты.

Из других свойств нитросоединений должно быть упомянуто еще то, что при действии на них соляной кислоты, при нагревании они разлагаются и дают при этом гидроксиламин и предельную кислоту с тем же числом атомов углерода в молекуле:



Эта реакция может быть объяснена тем, что сначала образуется гидроксамовая кислота



которая с водою распадается на кислоту и гидроксиламин.



I Соединения съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмою и висмутомъ

78. Аммиакъ легко соединяется съ кислотами, давая соли. Фосфористый водородъ тоже обладаетъ этимъ свойствомъ, но соли фосфория PH_3X уже водою разлагаются снова на кислоту и фосфористый водородъ.

Въ мышьяковистомъ и сурьмянистомъ водородѣ основной характеръ совершенно не чувствуется: висмутъ не даетъ водороднаго соединения; въ самомъ дѣлѣ, висмутъ обладаетъ еще очень слабо выраженными свойствами металлоида.

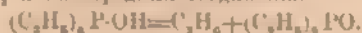
Аммиакъ трудно окисляется и при обыкновенной температурѣ кислородъ воздуха на него совершенно не дѣйствуетъ. Фосфористый, мышьяковистый и сурьмянистый водородъ легко окисляются.

Все эти свойства мы также воспринимаемъ у органическихъ соединений этихъ металловъ.

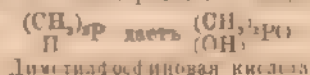
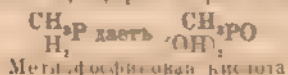
Фосфины.

79. Аммины представляютъ собою болѣе сильныя основанія, чѣмъ аммиакъ, точно такъ же и фосфины болѣе сильныя основанія, чѣмъ PH_3 , основность ихъ возрастаетъ вмѣстѣ съ числомъ водородныхъ атомовъ, замѣненныхъ углеводородными радикалами.

Соли одноаминныхъ фосфиновъ, называемыя еще разлагаются водою, а дву- и трехаминныя уже не разлагаются. Трехаминныя соли называются фосфитами PR_3OH представляютъ также не сильныя основанія, какъ и аммиачныя основанія. При разрывѣ фосфитовыхъ солей они расщепляются на углеводородъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и кислородныя соединения:



Внимая отъ аммиака эти производныя являются, являясь при дѣйствіи, какъ сказано выше, спиртъ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{H}_2\text{O}$ и трехаминныя аммины. Приведенное выше кислородное соединеніе называется окисью тритриэтилфосфита (дѣйствительно дѣйств. на первый планъ выступаетъ активность фосфора тамъ, гдѣ кислородная соединенія, это видно также и по той же части съ которой окисляется фосфинъ). Окисленіе производится уже кислородомъ воздуха. Подъ дѣйствіемъ азотной кислоты PH_3 даетъ фосфорную кислоту $(\text{PO})_3\text{OH}_3$ совершенно аналогично и фосфины триаминуютъ одинъ атомъ кислорода и давая еще такое же число атомовъ его, сколько есть въ частной атомовъ водорода, связанныхъ непосредственно съ фосфоромъ, при чемъ эти водородные атомы переходятъ въ группу OH .



Оксидъ тритриэтилфосфита

Структура этих соединений может быть установлена между прочим по тому, что одновалентные фосфиниды и тот двусосновый, двувалентный — одноосновны тогда как окиси трехвалентного фосфина не обладают совсем кислотными свойствами.

Фосфины представляют собою соединения жидкими с резким одурачивающим запахом трехвалентный фосфин в очень разведенном состоянии имеет запах гниющих.

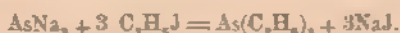
Способ образования. Действием атоидризованных на РН, получаются только третичные фосфины и соединенный фосфин. Первичные и вторичные фосфины получают при нагревании соответствующего фосфина РН₃ с гетероэлементами и окисью цинка.

Арсены.

80. Первичные и вторичные арсены $\text{H}_3\text{As}_2\text{H}_4$ и $\text{HAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ получают при восстановлении мышья и мышьякислой азотной кислоты.

$\text{CH}_3\text{HAsO}-\text{OH}$ соотв. $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}-\text{OH}$

при помощи цинковой амальгамы и соответствующей кислоты. Первичные и вторичные арсены сейчас же окисляются на воздухе. Третичные арсены действием воды превращаются в основания. Они растворяются при действии цинкорганических соединений на AsCl_3 , а также при взаимодействии мышьяковистого натрия и гетероэлементных.



Тетраамидотетраарсеновые основания, получаемые присоединением алондотриоксида к третичному арсену и дальнейшей обработкой полученного гидротриоксида арсена глицеролом, окиси и серебра обладают сильными основными свойствами.

Из соединений мышьяка лучше всего исследованы соединения какотита, названные так открывшими их Бунаеном за отвратительный запах.

Они очень ядовиты. Какотитом называют одноатомную группу $\text{CH}_3 > \text{As}-$. Окись какотита $(\text{CH}_3)_3\text{As}_2\text{O}$ получается при перегонке мышьяковистого ангидрида с углеродистыми солями щелочных металлов. Из окиси какотита могут быть получены и остальные соединения какотита так, напр., при нагревании окиси какотита с соляной кислотой получается хлорид какотита.

Стибины.

Из сурьмы могут быть получены третичные стибины и тетраамидотетрастибиниевые основания. Первые легко окисляются, они например, воспламеняются на воздухе, последние обладают настолько же сильно выраженным основным характером, как и аналоги N, P и As. Для сурьмы известно также и пентаамидотетра $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4$, тогда как азот повидимому не способен давать пентаамидотетра производных.

Бисмутины.

Бисмуты не являясь вторродитыми соединениями по все же являются третичными бисмутинными, например $(C_2H_5)_3Bi$ по эти соединения очень непрочны и при нагревании взрываются. Они не могут присоединять галогеноуглеродного а потому неаналогичны также и бисмутозеваем основам.

II. Углеводородный радикаль, связанный с элементами углеродной группы.

81 Элементы этой группы не являясь вторродитическими, распадается на два отряда. Элементы одного отряда имеют более электроположительный, «ионный» характер, а другие электроотрицательный кислотный. В углеродной группе к первым относятся титан, ванадий и торий, а ко второй — углерод, кремний, германий, олово и свинец, из которых у последнего электроотрицательные свойства сильно ослаблены. Доказано, что вообще только элементы принадлежащие к электроотрицательной подгруппе, способны давать соединения с углеводородами. Поэтому Менделеев в 1870 году мог предсказывать в периодическом столе германий только по тому месту которое последний должен был занять в периодической системе элементов, что для него возможны соединения с углеводородами. Предсказание это было подтверждено позднее Вилькером, открывшим этот элемент (см. «Норд. Хим.» и 217). Напротив, для титана, принадлежащего к электроположительной подгруппе и представляющего во многих отношениях аналог кремния, нельзя было получить таких соединений.

Элементы кремний, германий, олово и свинец четырехвалентны, как и углерод. Именно для кремния было предпринято много попыток получить цѣликом сложившегося элемента на манер углеродных цѣпей. По пытки эти были неудачны, можно было получить цѣпи только в трех атомах кремния. Поскольку с тех пор известно, атомы кремния не обладают свойством связываться в больших количествах друг с другом, как атомы углерода. В силу этого невозможно «химия кремния» аналогичная «химии углерода».

Углеводородные соединения кремния аналогичны по своему характеру соединениям углерода, построенным таким же образом. Например, например, кремниотетраэтиль $Si(C_2H_5)_4$ и тетраэтилметан $(C_2H_5)_4C$, оба эти соединения — жидкости, на которых при обыкновенной температуре действуют при действии азотная, при действии серная кислоты. С хлором оба дают продукты замещения $C_2H_5SiH_3$ и $C_2H_5CH_2CH_3$ и т.д. и т.д., причем так же, как и $(C_2H_5)_4C$ — триэтилметан, керосиновое.

Из органических соединений олова Поппе приготовил газ, в котором атомы олова соединены с четырьмя различными группами, следовательно, соединение это имеет асимметричный атом олова. Поппе удалось даже раздѣлить полученный соединением на оптически активные разновидности.

III Металлоорганическія соединенія.

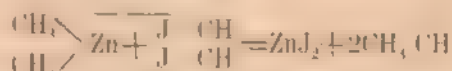
82. При нагреваніи іодистаго этила съ цинкомъ сначала образуется бѣлое кристаллическое соединеніе C_2H_5ZnI ; если его нагревать сильнѣе, то получаютъ ZnI_2 и $Zn(C_2H_5)_2$:



Цинкоорганическія соединенія можно перегонять: это нужно производить въ аппаратѣ, изъ котораго воздухъ вытѣсненъ (напр., водородомъ), такъ какъ на воздухѣ они моментально воспламеняются.

Цинкоорганическія соединенія бѣзвѣтныя жидкости, тяжелѣе воды. Цинкъ метилъ кипитъ при 46° , цинкъ этилъ — при 118° и цинкопропилъ — при 146° .

При дѣйствіи цинкоорганическихъ соединеній на іодопроизводныя получаютъ углеводороды:



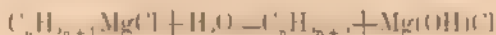
Галоиды энергично дѣйствуютъ на цинкоорганическія соединенія, при чемъ образуются галоидопроизводныя углеводороды.

Натріевыя и калиевыя соединенія углеводородовъ получаютъ при дѣйствіи натрія или калия на цинкоорганическія соединенія. Натрій и калий растворяются въ цинкоорганическихъ соединеніяхъ, выдѣляя эквивалентное количество цинка. Въ чистомъ видѣ соединенія этихъ двухъ элементовъ неизвѣстны, а извѣстны только въ видѣ растворовъ въ цинкоорганическихъ соединеніяхъ.

Замѣчательныя органическія соединенія магнія были открыты Гриньяромъ. Если смѣшать стружки магнія съ совершенно сухимъ эфирнымъ растворомъ іодопроизводнаго (молекула послѣдняго на одинъ атомъ металла), то происходитъ реакція съ такимъ выдѣленіемъ тепла, что эфиръ начинаетъ кипѣть. При употребленіи большихъ массъ эфира металлъ совершенно переходитъ въ растворъ, при чемъ образуется соединеніе $C_nH_{2n+1} \cdot Mg \cdot I$. Это соединеніе присоединяетъ къ себѣ еще одну частицу эфира, такъ какъ неслѣдуетъ отгонки растворителя остатокъ содержитъ на одну частицу указанного соединенія еще частицу эфира. Но можно получить соединеніе $R \cdot Mg \cdot X$ (X — галоидъ) и свободнымъ отъ эфира, если растворить галоидопроизводное углеводорода въ какомъ-нибудь другомъ растворителѣ (напр., бензолѣ, нефтяномъ эфирѣ и т. д.), прибавить стружекъ магнія и затѣмъ возбудить реакцію прибавленіемъ небольшихъ количествъ третичнаго амина или эфира, дѣйствующихъ при этомъ, какъ катализаторы. Дальше мы увидимъ, что приготовленные такимъ способомъ соединенія магнія (которыя на воздухѣ не воспламеня-

ются, могут применяться съ большимъ удобствомъ при синтезахъ вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, а также для другихъ синтетическихъ цѣлей. (См. п.п. 86 и 111).

Галлюидныя производныя магнійорганическихъ соединений разлагаются водою по уравненію:



При этомъ образуются предѣльные углеводороды

Нитрилы и изонитрилы.

83. При перегонкѣ этилохлоридата кали съ щавинымъ калиемъ получается жидкость съ чрезвычайно неприятнымъ запахомъ. При перегонкѣ жидкость эта дѣлится на двѣ фракціи, имѣющія одну и ту же формулу C_2H_3N . Одна фракція, этилкарбониламинъ, кипитъ при 78° и обладаетъ отвратительнымъ запахомъ первичной жидкости, другая, щавиный этиль, кипитъ при 97° и послѣ очистки пахнетъ не неприятно и не такъ сильно.

Отношеніе этихъ изомеровъ къ неорганическимъ кислотамъ совершенно различно. Этилкарбониламинъ вступаетъ съ ними въ реакцію уже при обыкновенной температурѣ, неприятный запахъ исчезаетъ и вещество, отдѣляющееся сначала отъ кислоты въ видѣ маслянистаго слоя, совершенно въ ней растворяется. Путемъ дистилляціи изъ этого раствора можно получить муравьиную кислоту $CNHO_2$, а если къ остатку прибавить фдкого кали и снова начать перегонку, то получимъ въ отгонѣ этиламинъ, на основаніи чего мы можемъ заключить, что азотъ соединения C_2H_3N связанъ прямо съ этиловой группой



Муравьиная

аминъ

Щавиный этиль тоже вступаетъ въ реакцію съ неорганическими кислотами при обыкновенной температурѣ медленно и быстрее при температурѣ кипѣнія. Но по окончаніи реакціи (которая ведется въ колѣхъ съ обратнымъ холодильникомъ) если мы подвергнемъ массу перегонки, то въ отгонѣ получимъ пропионовую кислоту $C_2H_3O_2$, т. е. кислоту, имѣющую такое же количество атомовъ водорода, какъ и первоначальное соединеніе C_2H_3N . Если же и здѣсь ускорить отгонку отъ перегонки фдкои щелочью и снова начать перегонку, то также получимъ летучее основаніе — аммиакъ. Следовательно, въ щавиномъ этилѣ азотъ не можетъ быть связанъ непосредственно съ углеводороднымъ радикаломъ.



Пропионовая
кислота

На основании всего вышесказанного мы приходим къ заключенію, что въ соединеніи съ низкой точкой кипѣнія азотъ присоединенъ непосредственно къ этильному радикалу и что три углеродныхъ атома не могутъ быть все связаны другъ съ другомъ, такъ какъ одинъ углеродный атомъ очень легко отщепляется въ видѣ муравьиной кислоты. Въ соединеніи съ болѣе высокой точкой кипѣнія, напротивъ, должна быть цѣпля изъ трехъ атомовъ углерода (потому что она есть въ пропионовой кислотѣ) и азотъ не связанъ прямо съ этильнымъ радикаломъ. Если на основаніи этихъ данныхъ попытаться составить структурныя формулы, то мы получимъ слѣдующее:



по способу образованія этихъ соединеній въ нихъ должна содержаться группа CN.

Соединенія съ строеніемъ I носятъ названіе карбиламинъ или изонитриловъ, соединенія съ формулой II называются цианэстами соединеніями или нитрилами.

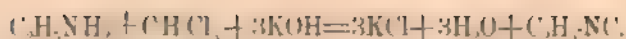
Первые называются по углеводородному радикалу, входящему въ составъ, метилкарбиламинъ, этилкарбиламинъ и т. д., послѣдніе обозначаются прилагательнымъ „шпанскій“ — шпанскій метиль и т. д. или какъ нитрилы кислотъ, которыя изъ нихъ могутъ быть получены; такъ, напримѣръ, CH_3CN называется ацетанитрилъ, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ пропионитрилъ и т. д.

Строеніе группъ NC и CN заслуживаетъ особеннаго вниманія. Ихъ представляютъ въ видѣ: $\overset{\text{N}}{\text{C}}$ и $\overset{\text{C}}{\text{N}}$, т. е. въ одномъ случаѣ предполагаютъ между C и N тройную связь, въ другомъ четверную. Почему отдаютъ предпочтеніе атому представленію передъ другой структурой, напримѣръ, $\overset{\text{C}}{\text{N}}$ —, въ которой имѣются свободныя единицы средства, будетъ обосновано ниже (127—130).

Нѣкоторые химики, именно Нейль, предполагаютъ въ карбиламинахъ существованіе двувалентнаго углероднаго атома, т. е. группы $\overset{\text{N}}{\text{C}}$ и $\overset{\text{C}}{\text{N}}$.

Карбиламины (изонитрилы).

84. Карбиламины получаютъ, какъ главный продуктъ при взаимодействіи йодпроизводныхъ съ шпанскимъ *серебромъ*. Есть еще другой способъ образованія этихъ соединеній, при которомъ они получаютъ безъ примѣси нитриловъ, а именно дѣйствіемъ калееваго щелока и хлороформа на первичные амины, напримѣръ:



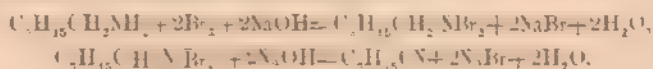
Вследствие чрезвычайно сильного запаха карбиламиновъ эта реакція служить чрезвычайно чувствительной пробой на первичные амины, такъ какъ изъ вышеприведеннаго уравненія видно, что вторичные и третичные амины не даютъ карбиламиновъ, то следовательно и сопровождающаго эту реакцію противнаго запаха при этомъ не получается. Уравнение это требуетъ, чтобы въ аминѣ было еще два атома водорода, связанные непосредственно съ азотомъ.

Карбиламины безцвѣтныя жидкости, почти неамтвляемая дѣйстви-ельно щелочей. Кислотами они разлагаются, при чемъ получаютъ первичные амины и муравьиная кислота. Въ эфирномъ растворѣ, при обработкѣ сухимъ HCl они даютъ верронные продукты соединены, напримѣръ, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + 2\text{HCl}$.

Нитрилы.

85. Нитрилы образуются главнй продуктъ при дѣйствіи цианистаго калия на йодопроизводныя углеводородовъ, или при сухой перегонкѣ этой соли съ капевою солью кислоты эфировъ сѣрной кислоты. Въѣсто цианистаго калия очень удобно примѣнять безводную желтую кровяную соль, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Другой способъ приготовления будетъ описанъ ниже (106). Кроме того нитрилы можно получать дѣйствіемъ щелочей на растворѣ брома такъ называемыхъ, омы-ныхъ щелочей на первичные амины реакція 1, 4 маала. Происхождение нитриловъ, выражаемое слѣдующимъ уравненіемъ:



Реакція идетъ хорошо только въ высшихъ членахъ первичныхъ аминовъ.

Нитрилы представляютъ собою жидкости съ углероднымъ вѣсомъ ско-ро 0.8 и обладаютъ своеобразнымъ запахомъ, низшимъ членамъ растворимы въ водѣ при нагрѣвании какъ съ кислотами, такъ и со щелочами они превращаются въ жирныя кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода и аммиака. Процессъ этотъ называется омыиваніемъ. Нитриды оо-лажаютъ свойствомъ, присоединять много воды при этомъ многократ-ная связь между углеродомъ и азотомъ, переходить въ единичную. Ци-анмѣромъ можетъ служить при соединеніи водорода



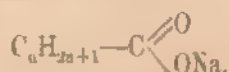
При этомъ получается первичный аминъ съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Для этого восстановления которое даетъ хороше выходы главнымъ образомъ у высшихъ членовъ, вводить натрій въ кипящую смесь нитрида и абсолютнаго спирта.

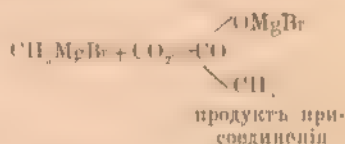
Кислоты $C_nH_{2n}O_2$

86. Какъ было замѣчено въ п. **82**, при дѣйствіи натрія на цинко-органическое соединеніе получается растворъ натрійорганическаго соединенія въ цинкоорганическомъ соединеніи. Если въ этотъ растворъ пропустить сухую углекислоту, то образуется натриевая соль кислоты, содержащая углерода на одинъ атомъ больше, чѣмъ соответствующій радикалъ взятаго металлоорганическаго соединенія. Изъ натрійметила получается, напримѣръ, уксуснокислотный натрій (CH_3CO_2Na) . Для того, чтобы дать себѣ отчетъ въ происходящемъ процессѣ, нужно сдѣлать слѣдующее допущеніе: атомъ натрія отщепляется отъ углеводороднаго радикала и дѣйствуетъ на CO_2 , соединяясь съ однимъ кислороднымъ атомомъ ея такъ какъ Na обладаетъ большимъ сродствомъ къ кислороду. Вслѣдствіе этого $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ переходитъ въ $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{smallmatrix}$.

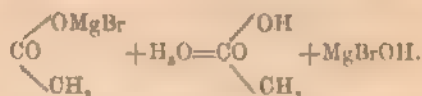
Такъ какъ у углероднаго атома этой группы есть одна свободная связь и такъ какъ у углероднаго радикала вслѣдствіе отщепленія атома Na тоже получается одна свободная связь, то мы должны также допустить, что группа и радикалъ соединяются въ



Аналогично этому происходитъ образованіе кислотныхъ атомодериватовъ металлоорганическихъ соединений (см. главу третью, п. **82**), которое мы можемъ выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



Этого, правда, было бы недостаточно, чтобы получить слѣдующее образованіе:



Согласно такому пониманію теченія реакцій мы должны допустить, въ кислотахъ $C_nH_{2n}O_2$ существованіе группы $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, связанной съ ато-

деводороднымъ радикаломъ. Различные друге способы образования подтверждаютъ такое пониманіе.

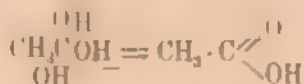
Прежде всего мы должны здѣсь указать на синтезъ этихъ кислотъ, состоящій въ обработкѣ гидропроизводныхъ углеводородовъ цианистымъ калиемъ и обмыливаніи полученнаго нитрила.

Это обмыливаніе сводится къ присоединенію воды, которое можетъ произойти только въ гранѣ $\text{C} \equiv \text{N}$ при уничтоженіи связи между углеродомъ и азотомъ. Но если бы это присоединеніе произошло гдѣ-нибудь въ другомъ мѣстѣ нитрила $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N})$, то цѣль углеродныхъ атомовъ должна была бы разорваться и кислота съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ не могла бы образоваться. При обмыливаніи получается кислота и аммиакъ. Это можно представить слѣдующимъ образомъ.

Молекула воды расщепляется на H и OH . Гидроксилъ присоединяется къ углероду, а водородъ къ азоту. Если процессъ этотъ произойдетъ трижды, то при связи между углеродомъ и азотомъ уничтожаются.

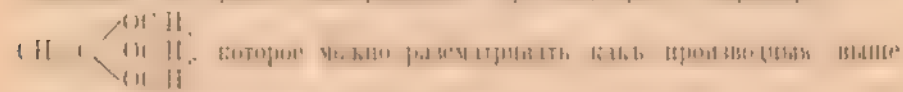


Но образующаяся кислота не имѣетъ формулы $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{N}$, а $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$; т. е. содержитъ одной частицы воды меньше. Но если соединеніе $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{N}$ дастъ одну молекулу воды, то получится:



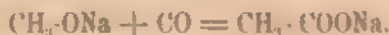
другими словами т. е. съ карбоксильной группой.

Это объясненіе основывается на допущеніи существованія промежуточной связи между тремя гидроксильными. Такие вещества неизвѣстны, но все же такое допущеніе не совсѣмъ безосновательно, такъ какъ извѣстны соединенія съ тремя оксигруппами ортоэфиръ, напримеръ



приведеннаго гипотетическаго соединенія см. п. 155.

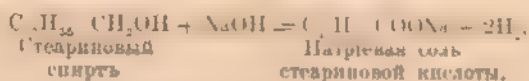
Затѣмъ кислоты получаютъ дѣйствиемъ окиси углерода на спирты при высокой температурѣ, напр.



Здѣсь приходится предположить, что $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$ присоединяется къ окиси углерода, при чемъ, расщепляется на углеводородный радикалъ и ONa .

Въ п.п. 49 и 50 было уже упомянуто, что окислением первичныхъ алкоголей получаютъ кислоты $(C_nH_{2n}O_2)$ съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода.

Высшие члены первичныхъ спиртовъ можно перевести въ кислоты такъ, какъ и парфвальные ихъ съ натриевой кислотой при чемъ получается водородъ:



Присутствие гидроксильной группы въ карбоксиль, обнаруживается дѣйствиемъ хлористаго фосфора, такъ въ алкогахъ OH замѣняется при этомъ Cl.

Въ кислотахъ этого ряда одинъ водородный атомъ можетъ замѣщаться металлами. Такъ какъ водородный атомъ карбоксильной группы, находящийся подъ дѣйствиемъ кислорода, занимаетъ особое мѣсто, то прежде всего можно предположить, что именно этотъ атомъ водорода способенъ замѣщаться. Это легко доказать. Если напримѣръ, обработать закислосеребряное серебро $(C_{18}H_{35}AgO_2)$ водистымъ этиомъ то получится эфирный закислосеребряный этиловый эфиръ. Если бы серебро входило въ метильную группу (радикалъ), то должна была бы получиться масляная кислота.

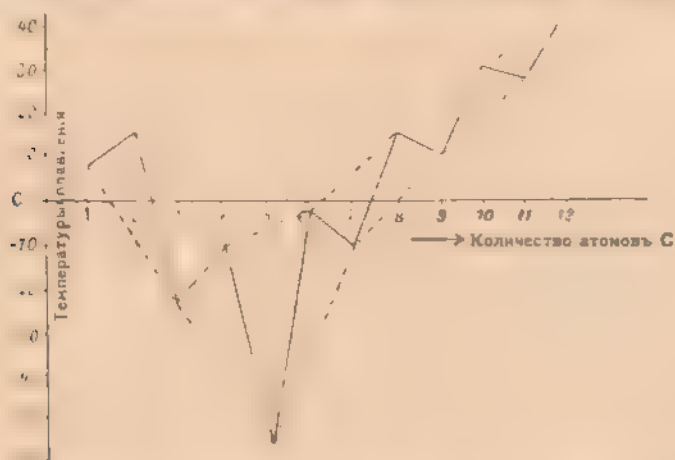
87. Низшіе члены этого кислотнаго ряда при обыкновенной температурѣ жидки, могутъ перетоняться безъ разложенія и въ чистомъ видѣ обладаютъ въ высшей степени рѣзкимъ, интенсивно кислымъ запахомъ; съ водою они смѣшиваются во всякъ отношеніяхъ. Средніе члены (отъ C₁₀ до C₁₄) обладаютъ неприятнымъ прогорклымъ запахомъ, они маслянисты и смѣшиваются съ водою не во всякъ отношеніяхъ. Высшіе члены отъ C₁₅ при обыкновенной температурѣ тверды, походятъ на парафинъ, не имѣютъ запаха, въ водѣ нерастворимы и при обыкновенной температурѣ не перетоняются безъ разложенія. Въ спиртъ и эфиръ все эти кислоты растворяются легко. За исключеніемъ низшаго члена (муравьиной кислоты) все кислоты очень устойчивы по отношенію къ окислителямъ.

Кислоты этого ряда называюща однимъ общимъ именемъ „жирныхъ кислотъ“, такъ какъ высшіе представители ихъ могутъ быть получены изъ жировъ. Многія жирныя кислоты встрѣчаются въ природѣ въ свободномъ состояніи или въ видѣ сложныхъ эфировъ. Какъ въ теоретическомъ, такъ и въ техническомъ отношеніи онѣ имѣютъ большое значеніе.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены названія, формулы и физическія постоянныя низшихъ кислотъ формулы $(C_nH_{2n}O_2)$ съ нормальной углеродной цѣнью.

Название	Формула	Точка плавл	Точка кип	Уд. вѣсъ
Муравьиная к.	$(\text{HCO}_2)_n$	- 8,3	161°	1,231 (10°)
Уксусная к.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	+ 16,598°	118°	1,0515 (15°)
Пропионовая к.	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	22°	141	0,9985 (14°)
Масляная к.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	7,9°	162°	0,9599 (19,1°)
Валериановая к.	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	38,3°	186°	0,956 (19°)
Капроновая к.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	15°	205°	0,945 (18°)
Эластовая к.	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	10,5°	223°	0,9486 (17,2°)
Каприловая к.	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	- 16,3°	247,5	0,9460 (20°)
Пеларионовая к.	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	- 12,5	254°	0,941 (при 7,11°)
Каприновая к.	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	+ 14,4°	269	0,930 (37°)
Пальмитиновая к.	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	62,618°		
Маргаритовая к.	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	60°		
Стеариновая к.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	69,32°		

В то время, как точки кипѣнья правильно повышаются вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа атомовъ углерода, точки плавления кислотъ съ чет-



Фиг. 30. Кривая точек плавления жирных кислотъ.

нымъ числомъ атомовъ углерода лежатъ выше точекъ плавления обычныхъ соединенийъ кислотъ съ нечетнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ. На фиг. 30 представляющій графическое изображеніе этого закона, это видно очень ясно. То же самое явление наблюдается и въ нѣкоторыхъ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Очень часто приходится разматривать группу атомовъ, остающуюся отъ кислоты, если представимъ, что гидроксильная группа жирной кислоты отнята. Этотъ остатокъ, неизвѣстный въ свободномъ состояніи, нахл-

вается по кислотѣ, при чемъ къ названію кислоты прибавляютъ окончаніе „иль“, т. е.

$\text{H}(\text{CO})$ - формиль (отъ acidum formicum)

$\text{H}(\text{C}(\text{CO}))$ - ацетиль (отъ acidum aceticum),

$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})$ - пропиониль

точно такъ же $\text{C}_3\text{H}_7(\text{CO})$ - бутириль, $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CO})$ - валериль и т. д.

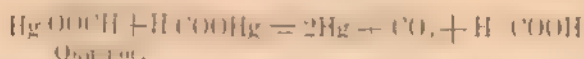
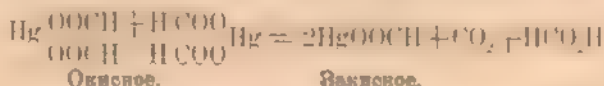
Муравьиная кислота. $\text{H} \text{COOH}$

88. Муравьиная кислота получила свое названіе въѣдѣніе того, что она содержится въ тѣлѣ муравьевъ. Она можетъ быть получена при пропускании CO надъ натристой известью при 210° (**86**). Этотъ способъ получения муравьиной кислоты представляетъ синтезъ изъ ея элементовъ: такъ какъ окисъ углерода и натристая известь могутъ быть получены синтетически. Синтезъ калиевой соли муравьиной кислоты состоитъ въ дѣйствіи углекислоты на водородистый калий.



Но обычный способъ приготовления кислоты другой (**157**). Окисленіе метилового спирта приводитъ къ этой же кислотѣ. Чистая муравьиная кислота представляетъ собою безвѣдную жидкость съ рѣзкимъ запахомъ. Соли муравьиной кислоты всѣ растворимы въ водѣ, хотя нѣкоторыя растворяются съ трудомъ.

Муравьиная кислота отличается отъ своихъ высшихъ гомологовъ своей большою способностью окисляться, образуя воду и углекислоту. Другимъ отличительнымъ свойствомъ ея является способность разлагаться съ отщепленіемъ воды. Въѣдѣніе перваго свойства она обладаетъ возстановительной способностью. Если напримѣръ, къ водному раствору муравьиной кислоты приѣвить немного окиси ртути, то получится растворъ муравьинокислой соли окиси ртути, который будучи отфильтрованъ отъ окиси ртути, даетъ при нагреваніи соль закиси ртути и выдѣляетъ CO , а при дальнейшемъ нагреваніи выдѣляетъ металлическую ртуть.



Въѣдѣніе этого процесса половина первоначально находившейся въ соли кислоты освобождается, а другая половина ея окисляется. Совершенно аналогичная реакція идетъ при нагреваніи раствора муравьинокислой соли серебра, при чемъ также выдѣляется металлическое серебро и освобождается половина кислоты.

Если муравьиную кислоту нагреть съ концентрированной серной кислотой, то получаютъ вода и окись углерода:



То же самое происходитъ при введеніи въ водный растворъ кислоты мелкаго порошка металлическаго родія. Въ этомъ случаѣ разложение идетъ уже при обыкновенной температурѣ (Слѣдовательно родій дѣйствуетъ здѣсь какъ ускоряющій реакцію катализаторъ. Но такъ какъ никакая реакція, еще не начавшаяся, не можетъ быть пущена въ ходъ при помощи катализа („Теорія хим.“ п 25), то мы должны прийти къ заключенію, что муравьиная кислота разлагается на воду и окись углерода, хотя это разложение идетъ настолько медленно, что кислота кажется совершенно устойчивой. Аналогичныя явленія мы можемъ видѣть у многихъ органическихъ соединений.

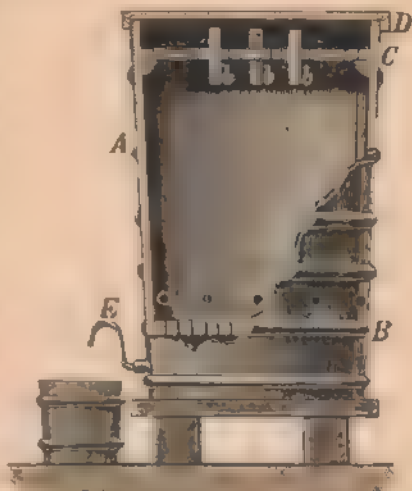
Легкая окисляемость этой кислоты не камфается у ея гомологовъ, следовательно, муравьиная кислота, какъ первый членъ кислотнаго ряда, отличается по некоторымъ свойствамъ отъ своихъ гомологовъ. Это явленіе часто встрѣчается и въ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Уксусная кислота, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

89. Это соединеніе, извѣстное уже въ древности въ видѣ сырого виннаго уксуса, готовится въ технику двумя способами.

а) Окисленіемъ разбавленныхъ спиртовыхъ жидкостей, какъ вино, пиво и т. д. Полученная жидкость называется уксусомъ: спиртъ присоединяетъ кислородъ воздуха подѣйствіемъ особыхъ грибовъ (*Bacterium aceti*); поэтому процессъ этотъ долженъ быть обставленъ такимъ образомъ, чтобы грибки находились въ наиболѣе благоприятныхъ условіяхъ для ихъ роста и размноженія. Однимъ изъ этихъ условій является температура, которая должна поддерживаться около 35°.

При такъ называемой скорой фабрикаціи уксуса жидкость, содержащую спиртъ, заставляютъ медленно, по каплямъ, стекать по буковымъ завиткамъ спиральной трубки, ваточенной въ вертикальный цилиндрическій чашъ (фиг. 31). Надъ рѣшетчатыхъ дномъ чаша въ клепкахъ провертаны отверстія (фиг. 31 г),



Фиг. 31. Скорый способъ получения уксусной кислоты.

через которые входит тихъ воздухъ, такъ что воздухъ и спиртъ движутся навстрѣчу другъ другу. Буковые струйки служатъ для увеличенія поверхности соприкосновения спирта съ воздухомъ, т. е. увеличиваютъ площади окисления. Черезъ трубку *E* стекаетъ уксусъ.

б) Затѣмъ уксусная кислота получается изъ древеснаго уксуса, получаемого при сухой перегонкѣ дерева, о чемъ уже было упомянуто въ п. 46. При прибавленіи къ дистиллату ѣдкой извести получается уксуснокислый калий, изъ котораго перегонкой при прибавленіи эквивалентнаго количества концентрированной соляной кислоты получается уксусная кислота. Такъ какъ уксусная кислота не поддается дѣйствію окислителей, то ее можно очищать перегонкой надъ двуххромовокислымъ или марганцовокислымъ калиемъ.

Безводная уксусная кислота кастуется при 16,518° въ кристаллическую массу, на первый взглядъ она похожа на кусокъ льда, откуда ея названіе (Eisessig — ледяная уксусная кислота). Точка кипѣнія 118°, уд. вѣсъ 1,052 при точкѣ плавленія. Она обладаетъ рѣзкимъ запахомъ; при смѣшеніи съ водою наблюдается уменьшеніе объема. Больше всего сокращеніе это при смѣшиваньи 1 молекулы уксусной кислоты на 1 молекулу воды. Въ этомъ мы можемъ видѣть указаніе на возможность образованія соединенія $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{N}(\text{H})_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{N}(\text{H})_2$ — ортоуксусной кислоты (86).

Растворъ уксусной кислоты въ водѣ при 55% содержанія кислоты имѣетъ тотъ же удѣльный вѣсъ, что и чистая уксусная кислота, при примѣшиваньи воды удѣльный вѣсъ сначала возрастаетъ и затѣмъ, при дальнѣйшемъ прибавленіи, снова падаетъ. Поэтому опредѣлить содержаніе уксусной кислоты въ растворѣ по одному только удѣльному вѣсу нельзя.

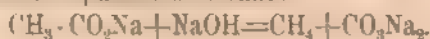
Содержаніе уксусной кислоты въ очень рѣзкихъ растворахъ ея опредѣляется лучше всего по опредѣленію точки кипѣнія, при чемъ пользуются термометромъ съ дѣленіями въ $\frac{1}{10}$. Волѣтныя отношенія (12) $AM = \text{Const.}$, гдѣ постоянная уксусной кислоты равна 39 уже присутствіе 10% воды (молекуляр. вѣсъ 18) произвоятъ пониженіе точки замерзанія A на $\frac{39}{18} = 2,16$ такъ какъ при термометрѣ, указаннымъ выше, легко отчитать $\frac{1}{2}$, то можно опредѣлить количество воды до $\frac{1}{2,16 \cdot 20} = 0,0236$, т. е. съ точностью, которая не можетъ быть достигнута даже титрованіемъ.

Если особенная точность не нужна, то титрованіе представляетъ собою лучший способъ опредѣленія содержанія кислоты и для разбавленныхъ растворовъ.

Плотность паровъ уксусной кислоты (и многихъ другихъ кислотъ этого ряда) при температурѣ немного высшей, чѣмъ точка ея кипѣнія, почти вдвое больше той, которая соответствуетъ формулѣ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; только около 200° она становится нормальной. (См. также п. 279.)

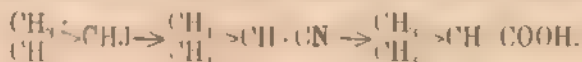
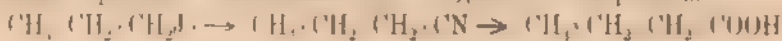
Большинство солей уксусной кислоты растворимо в воде, трудно растворима только серебряная соль. При смешивании раствора какой-нибудь, например натривой, соли уксусной кислоты с хлорным железом получается кровавокрасное окрашивание вследствие образования уксуснокислого железа (впрочем такую же реакцию на железо дают муравьиная и пропионовая кислоты). Если раствор этот прокипятить, то при достаточном разбавлении его образуется красноватый осадок основной уксуснокислой соли железа $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$, тогда как кислота осаждается. Эта реакция служит пробой на уксуснокислые соли. Другой очень чувствительной пробой на уксусную кислоту является реакция образования окиси карбонильной. Вследствие ядовитых свойств этого вещества при работах с ним нужно быть осторожным (80). Из солей уксусной кислоты большое техническое значение имеют уксуснокислый свинец или свинцовый сахар, основная уксуснокислая соль свинца, или свинцовый уксус и соли алюминия. Первые служат для фабрикации свинцовых препаратов (свинцовая белила), последние как протрава при ситцепечатании.

При сухой перегонке безводной натривой соли уксусной кислоты с натривой известью образуется метан.



Масляная кислота, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

90. Масляная кислота получила свое название от того, что нормальная масляная кислота в виде сложного эфира входит в состав коровьего масла. Она имеет формулу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. Изомасляная кислота имеет формулу $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{smallmatrix} > \text{CH}(\text{COOH})$. Строение этих кислот ясно из их синтеза: нормальная масляная кислота получается из *n*-йодистого пропила и изокислота — из йодистого изопропила:



Нормальная масляная кислота называется масляной кислотой брожения, так как она образуется при особом виде брожения также из сахара. Она имеет в высшей степени неприятный запах и очень устойчива по отношению к окислителям.

Натуральное масло содержит около 4—5% нормальной масляной кислоты наряду с ничтожными количествами других летучих жирных кислот (капроновая и т. д.). Они входят в виде сложных эфиров. Так как из других животных и растительных жиров, которые служат для изготовления во-

кустве много масла, или маргарина при обмыливаньи не так получить летучих жирных кислот, — то при обмыливаньи додѣланных салатовъ (или въ признакомъ, что которому можно отличить натуральное масло отъ искусственнаго. По количеству летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ не столько колеблется въ очень широкихъ границахъ, поэтому во многихъ случаяхъ невозможно по одному только обрѣдѣнному летучихъ кислотъ узнать, что мы имѣемъ въ данномъ случаѣ — чистое масло или смесь его съ искусственнымъ. Но для этого существуютъ еще другие признаки, которые въ сомнительныхъ случаяхъ могутъ иногда дать вѣрное представление.

Изомасляная кислота имѣетъ также неприятный прогорклый запахъ. Она содержитъ одинъ третичный атомъ углерода. Опытъ показываетъ, что соединения, имѣющія такой углеродный атомъ, легко окисляются, то же самое мы имѣемъ и здѣсь. По этому признаку можно отличать нормальную и изомасляную кислоты.

Кальцевыя соли обихъ этихъ кислотъ также имѣютъ характерныя особенности: соль нормальной кислоты хуже растворима въ горячей, чѣмъ въ холодной водѣ; напротивъ, кальцевая соль изомасляной кислоты слѣдуетъ обычному правилу, т. е. лучше растворяется въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной. Растворъ кальцевой соли нормальной масляной кислоты, насыщенный при 0°, выделяетъ порядочное количество соли при нагреваньи до 80°.

По принципу подвижнаго равновѣсія (ср. „Неорг. хим.“ и 103) въ дѣйствиіе этого кальцевая соль нормальной кислоты должна растворяться въ водѣ съ выделеніемъ тепла, а соль изомасляной кислоты съ поглощеніемъ его; это и подтверждается на самомъ дѣлѣ.

Высшія жирныя кислоты. $C_nH_{2n}O_2$.

91. Многія изъ высшихъ жирныхъ кислотъ встрѣчаются въ природѣ, особенно пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$ и стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$ кислоты съ поразительною чѣтностью углеродныхъ атомовъ (докажемъ это см. п. 144), которыя въ видѣ сложныхъ глицеридовъ, эфировъ, глицеридовъ являются главной составной частью растительныхъ и животныхъ жировъ, обмыливаніемъ которыхъ и могутъ быть получены въ чистомъ видѣ. Обмыливаніе производится или при помощи нагреванія съ легкой извѣстью (101), или съ концентрированной серной кислотой послѣдній способъ применяется тогда, когда нужно получить свободную жирную кислоту. Серная кислота производитъ слабое обмыливаніе, почему полученные кислоты обыкновенно окрашены въ темный цвѣтъ. Для очистки онѣ перегоняются въ струѣ перегрѣтаго водяного пара.

Другой способъ ращепленія жировъ на глицеринъ и кислоту покоится на дѣйствиіе особой жидкости, содержащейся въ семени рапсунга. Семена толкутся, затѣмъ изъ нихъ выдавливается ихъ собственное (кастовое) масло, а затѣмъ уже онѣ растрескаются съ слабой кислотой, и полученная смесь разбавляется слабой, на-

примесь $\frac{1}{10}$ нормальной серной кислотой, при чемъ получается мыльцо. При температурѣ въ 30—40° въ течение двухъ-трехъ дней отцѣляются совершенно чистыя жирныя кислоты, тогда какъ растворъ содержитъ отъ 40 до 50% глицерина.

Смѣсь жирныхъ кислотъ, полученная этимъ способомъ, при обыкновенной температурѣ мягка. Кромѣ двухъ названныхъ кислотъ (точки плавления которыхъ лежатъ у 62° и 69°, при чемъ общая точка плавления смѣси всегда лежитъ ниже) смѣсь содержитъ еще жидкую олеиновую кислоту, принадлежащую къ другому ряду гомологичныхъ кислотъ.

Олеиновая кислота удаляется отжиманьемъ. Оставшаяся бѣлая твердая масса служитъ для фабрикаци стеариновыхъ свѣчъ. Для этой цѣли къ ней примѣшиваютъ немного воску, чѣмъ затрудняется кристаллизация жирныхъ кислотъ, вследствие которой свѣчи выходятъ слишкомъ порястыми. Свѣчи отливаются въ формы, въ срединѣ которыхъ проуцненъ фитиль.

Щелочныя соли жирныхъ кислотъ образуютъ мыло. Для получения мыла жиры обмываются кипяченемъ съ ѣдкимъ кали или натромъ. Калеевое мыло липко и называется яленнымъ мыломъ. Стеариново-или пальмитиновокислый калий самъ по себѣ окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, но окрашивается въ зеленый прибавленемъ небольшихъ количествъ индиго. Калийное мыло наряду съ калеевыми солями жирныхъ кислотъ содержитъ образующійся при обмываньи жировъ глицеринъ и много воды.

Натровое мыло твердо послѣ обмыванья кипящая масса „отсаливается“ для выдѣленія мыла избыткомъ соли. Такъ какъ натровыя соли жирныхъ кислотъ нерастворимы въ концентрированномъ соляномъ растворѣ, то мыло вслѣдуетъ въ расплавленномъ состоянн повернуть раствора, содержащаго между прочимъ и глицеринъ.

Полученныя такимъ путемъ мыла называются ядровыми мылами и, за исключенемъ нѣсколькихъ процентовъ воды, состоятъ цѣлкомъ изъ натриевыхъ солей жирныхъ кислотъ.

92. Опицающее дѣйствіе мыла основано на слѣдующемъ принципѣ: если щелочную соль высшихъ жирныхъ кислотъ растворить въ большомъ количествѣ воды, то, какъ это показать уже Шеврель въ началѣ девятнадцатаго столѣтія, она расщепляется на свободную щелочь и кислоту, при чемъ послѣдняя съ другой частицей соли образуетъ нерастворимое вещество, образующее съ водою пѣну. Существованіе свободной щелочи легко доказать слѣдующимъ образомъ: къ концентрированному раствору мыла прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина, жидкость остается почти безцвѣтной. Но если ее сильно развести водою, то она окрашивается въ красный цвѣтъ, такъ какъ освобождающаяся щелочь окрашиваетъ фенолфталеинъ въ красный цвѣтъ. Слѣдовательно, при этомъ происходитъ

гидролитическое расщепление солей („Неорг. Хим.“ п. 66), такъ какъ высшія жирныя кислоты—очень слабыя кислоты.

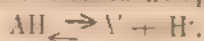
Теперь можетъ явиться вопросъ, почему не употребляютъ для мытья свободной щелочи вмѣсто названныхъ щелочныхъ солей? Отвѣтъ на это таков, если мыло развести въ избыточномъ количествѣ воды, то образованіе щелочи ничтожно, при прибавленіи большого количества воды оно конечно значительнѣе, но съ увеличеніемъ количества воды концентрація щелочи не увеличивается очень сильно (количество въ единицѣ объема жидкости). Примѣненіе мыла обеспечиваетъ, следовательно, постоянную слабую концентрацію щелочи, которая регулируется сама собою, чего конечно не можетъ быть при употребленіи свободной щелочи. Другое преимущество употребленія мыла заключается въ томъ, что пѣна, образуемая грязь, способствуетъ ея удаленію.

Если въ водѣ содержится известное количество известковыхъ солей, то она не даетъ съ мыломъ пѣны вмѣсто нея образуется бѣлый хлопьевитый осадокъ. Это кальцевыя соли жирныхъ кислотъ, нерастворимыя въ водѣ. Такая вода называется жесткой („Неорг. Хим.“ п. 259) и мало пригодна для мытья, такъ какъ съ одной стороны не даетъ пѣны, а съ другой свободныя щелочи связываются кислотами (серной и угольной) кальцевыхъ солей.

Электролитическая диссоціація.

93. Въ „Неорг. Химіи“ въ п.п. 65 и 66 подробно изложено, почему допускается, что въ водныхъ растворахъ кислотъ, оснований и солей происходитъ расщепленіе молекулъ этихъ соединений на заряженные противоположными электричествами частички, іоны. Кислота въ такомъ растворѣ распадается вполне или отчасти на заряженные положительно іоны водорода H^+ (катионы) и заряженные отрицательно анионы. Следовательно, уксусная кислота расщепляется на отрицательно заряженные іоны $(CH_3COO)^-$ и положительно заряженные іоны H^+ . Основанія расщепляются на іоны металла и отрицательные іоны OH^- , наконецъ соли расщепляются на положительные іоны металла и отрицательные кислотные радикалы (остатки).

Въ п. 66 „Неорг. Хим.“ было также сообщено, что въ растворѣ соединений, іонизирующаго отчасти, наступаетъ состояніе равновѣсія, которое для одноосновныхъ кислотъ мы можемъ изобразить схемой:



гдѣ А обозначаетъ кислотный остатокъ. Если мы обозначимъ объемъ въ литрахъ, въ которомъ растворена 1 молекула кислоты, черезъ v и ионизирующую часть α , то концентрація іоновъ будетъ $\frac{\alpha}{v}$, а концентрація не

диссоциирующей части $1 - \alpha$. Уравнение для состояния равновѣсія для даннаго примѣра одноосновной кислоты будетъ:

$$k \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^2 \text{ или } \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = k.$$

k въ этомъ уравненіи величина постоянная и называется постоянной диссоціаціи. Оказывается, что для большинства очень слабыхъ органическихъ кислотъ это уравненіе довольно точно опредѣляетъ диссоціацію, подобранно разбавленію кислоты или, другими словами, довольно вѣрно представляетъ зависимость между разбавленіемъ раствора 1 и диссоціаціей 2 . Поэтому уравненіе это называется также закономъ разбавленія.

Уравненіе это дано Освальдомъ, который растворялъ 1 молекулу воды въ различныхъ объемахъ v воды и каждый разъ опредѣлялъ посредствомъ измѣренія электропроводности раствора степень диссоціаціи. Если затѣмъ полученные величины α и v поставить въ выраженіе $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$, то мы получимъ всегда одну и ту же величину $k = \text{постоянная}$.

Такъ какъ эта постоянная чрезвычайно мала, то обыкновенно ее множить на 100 и полученную величину называютъ K , т. е.

$$K = 100 k.$$

Нижеслѣдующая таблица даетъ нѣсколько примѣровъ, показывающихъ справедливость этого закона:

Уксусная кислота		Нитроуксусная кислота		o-Масляная кислота	
100 α	100 k	100 α	100 k	100 α	100 k
8	1,19	8	1,02	8	1,07
16	1,97	16	1,45	16	1,54
32	2,38	32	2,05	32	2,16
64	3,13	64	2,89	64	3,05
128	4,68	128	4,61	128	4,29
1924	12,60	1924	10,79	1924	11,41

94. Далѣе показано что то что обыкновенно называютъ „силой“ кислотъ, зависитъ отъ величины ихъ способности диссоциировать. Сильныя кислоты диссоциируютъ сильно, слабыя очень мало. Такъ какъ постоянная K возрастаетъ и падаетъ вмѣстѣ съ 2 и сверхъ того не зависитъ отъ разведенія раствора то она является очень подходящей величиной для опредѣленія силы кислотъ.

У нижеслѣдующихъ кислотъ K имѣетъ слѣдующія значенія:

Муравьиная к-та Уксусная к-та Пропионовая к-та n-Масляная к-та Валерианов. к-та.
 $K = 0,0214$ 0,0018 0,0013 0,0015 0,0016

Отсюда видно, что муравьиная кислота гораздо сильнее (иметь большую постоянную K), чѣмъ высшіе гомологи; значить, и въ этомъ отношеніи муравьиная кислота отличается отъ остальныхъ членовъ этого гомологическаго ряда (87).

Эти кислоты очень слабы въ сравненіи съ сильными минеральными кислотами, соляной и азотной. Это сейчасъ видно при сравненіи степени ихъ диссоціации при одной и той же степени разбавленія. Для $\tau = 16$ соляная кислота даетъ величину $100\alpha = 95,55$, а уксусная кислота всего только 1,673.

Легко видѣть, что число 100 α показываетъ, сколько процентовъ кислоты диссоціируетъ.

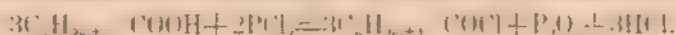
Законъ разбавленія приедетъ вообще только для слабыхъ органическихъ кислотъ. Сильныя минеральныя кислоты не слѣдуютъ этому закону.

Производныя жирныхъ кислотъ, происходящія вслѣдствіе измѣненій въ карбоксильномъ остаткѣ.

95. Въ карбоксильной группѣ кислоты измѣненія могутъ происходить оттого, что въ этихъ группахъ можетъ происходить замѣненіе однихъ атомовъ или группъ другими.

1. Хлорангидриды.

Въ хлорангидридахъ кислота гидроксильная группа замѣнена хлоромъ; слѣдовательно, въ нихъ содержится группа COCl . Эти соединенія получаютъ дѣйствиемъ на кислоты PCl_5 или PCl_3 , а также POCl_3 :

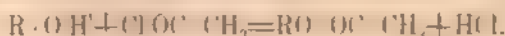


Что дѣйствъ гидроксильная группа дѣйствительно замѣнена хлоромъ, узнается по той легкости, съ которой эти хлорангидриды снова превращаются въ жирныя кислоты, что у низшихъ членовъ происходитъ уже при смѣшиваніи съ водой. Если бы хлоръ входилъ въ углеводородный радикалъ, то такой реакціи не происходила бы, такъ какъ хлоропроизводныя углеводородовъ при обыкновенной температурѣ не поддаются дѣйствію воды.

Хлорангидриды этого ряда, по крайней мѣрѣ нижше члены, представляютъ собою жидкости съ острыми, раздражающимъ слизистыя оболочки запахомъ. Хлорангидридъ муравьиной кислоты неизвѣстенъ, хлористый ацетиль (HCOCl) дымитъ на воздухѣ, можетъ перетоняться безъ разложенія, кипитъ при 55° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,13 при 0° .

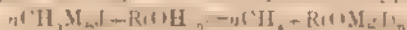
Хлорангидриды кислотъ и specially хлористый ацетиль представляютъ собою важное вспомогательное средство для опредѣленія гидро-

кислых группъ въ органическихъ соединенияхъ, такъ какъ хлорангидриды реагируютъ съ такими соединениями совершенно одинаково, съ образованиемъ ацетильныхъ производныхъ. Со спиртами, напримѣръ, хлористый ацетиль легко образуетъ сложные эфиры:



Вещество, испытываемое на присутствіе въ немъ гидроксила, смѣшиваютъ съ хлористымъ ацетилемъ и смѣсь даютъ постоять некоторое время или постепенно нагреваютъ ее. Образовалось ли при этомъ ацетильное производное, узнаютъ изъ анализа продуктовъ реакціи или по тому, что при обмыливаньи послѣдніе даютъ уксусную кислоту.

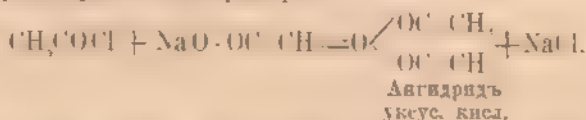
Определение гидроксильныхъ группъ и также ихъ количественное определение можно производить при помощи раствора окиси ртути $(CH_2Mg)_2$, который дѣйствуетъ на нихъ въ содержащихъ гидроксильную группу по уравненію:



Послѣднимъ металломъ, получившимся при данной навѣска вещества $R(OH)_m$ онъ разлагается чисто и содержащихся въ немъ гидроксильныхъ группъ.

2. Ангидриды кислотъ.

96. Ангидриды получаютъ обработкой щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ хлорангидридами, напримѣръ,

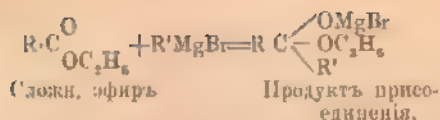


Хлорангидриды кислотъ можно разсматривать, какъ смѣшанные хлорангидриды совиной и жирной кислоты. Вѣдѣя это, можно съ легкостью и ихъ образование изъ газообразной соляной кислоты и жирной кислоты въ присутствіи P_2O_5 , какъ водоотнимающаго средства. Образуются также и мѣдленныя ангидриды жирныхъ кислотъ, но они разлагаются уже при перегонкѣ на ангидриды соевыхъ кислотъ.

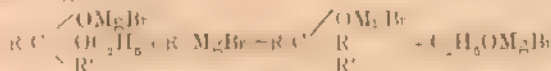
Ангидриды кислотъ представляютъ собою жидкости съ непріятнымъ рѣзкимъ запахомъ. Ангидридъ уксусной кислоты кипитъ при 137° и при 20 имѣетъ удѣльный вѣсъ 1.073. При обыкновенной температурѣ онъ растворяется въ десятирномъ количествѣ воды и въ этомъ растворѣ медленно превращается въ уксусную кислоту, чѣмъ отличается отъ хлористаго ацтила, разлагаемаго водою бурно и быстро на уксусную и соляную кислоты. Точно такъ же, какъ и хлористый ацетиль, онъ служитъ реагентомъ на гидроксильную группу. Ангидридъ муравьиной кислоты неивѣстенъ.

3. Сложные эфиры.

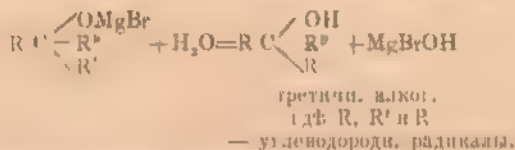
97 Сложные эфиры получаютъ при дѣйствіи хлорангидридовъ и ангидридовъ кислотъ на спиртъ. Уже при непосредственномъ дѣйствіи кис-



Получившийся продукт реагирует еще раз с галогенпроизводным металлоорганического соединения:



Галогенирование промежуточного продукта можно дать наконец следующий спирт:



98. Процесс образования сложных эфиров тщательно и неоднократно изучался, прежде других, Бертелло и Пьеранже де Сент-Жиллемь.

При этом было найдено, что реакция никогда не идет нацѣло, всегда остается невязавшая часть кислоты и спирта, какъ бы долго мы ни вели этотъ процессъ. При взаимодействии, например, уксусной кислоты и этилового спирта, если ихъ было взято эквивалентное количество въ концѣ реакции получается, что на 1 молекулу взятыхъ первоначально спирта и кислоты получилось только $\frac{2}{3}$ мол. воды и сложнаго эфира, а остальная $\frac{1}{3}$ мол. кислоты и спирта остается не вошедшей въ реакцію. Та же самая граница достигается и въ томъ случаѣ, если мы вмѣсто системы спирт + кислота возьмемъ за исходный пунктъ смесь эфира съ водой въ отношеніи эквивалентномъ отношеніи спирта и кислоты. Въ заключеніе наступаютъ состояніе равновѣсія между четырьмя веществами — спиртомъ, кислотой, эфиромъ и водою. Ясно, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ обратимой реакціей («Теорія Хим.» п. 49):



Поэтому для случая образования сложных эфировъ и обмыливанія мы можемъ применить то же самое уравненіе равновѣсія, которое было выведено въ пп. 49 и 50 «Теорія Хим.», а именно,

$$k(p-x)(q-x) = k'(x)^2 \text{ или } (p-x)(q-x) = Kx^2, \quad (1)$$

гдѣ p — первоначальная концентрація спирта, q — кислоты, x — количества измѣняющагося при состояніи равновѣсія эфира и воды — все въ молекулахъ.

тогда какъ k и k' — постоянныя, при чемъ $\frac{k'}{k} = K$. Здѣсь мы также имѣемъ дѣло реакціей, идущей въ противоположномъ направленіи, такъ что и тутъ применимы все правила разсужденія.

Если ρ , q и K известны, то x можно вычислить, как единственную неизвестную.

Многими другими опытами показано, что для системы этиловый спирт и уксусная кислота $K = 0,25$. Если взять 1 молекулу спирта (46 гр.) и 1 молекулу уксусной кислоты (60 гр.), то получимъ уравнение:

$$x(1-x) = 0,25x^2$$

такъ какъ здѣсь $\rho=q=1$.

Преобразуемъ эту формулу въ:

$$x^2 - x + 0,25 = 0$$

откуда:

$$x = 0,5$$

Следовательно въ состоянии равновѣсія получимъ 0,5 молекулы

эфира, 0,5 молекулы спирта и 0,5 молекулы кислоты, т. е. 1/2 молекулы спирта и 1/2 молекулы кислоты.

99 Изъ уравнения (1) можно сдѣлать нѣкоторые выводы, найденные уже экспериментальнымъ путемъ. Именно.

1. Только въ томъ случаѣ, когда взято большое количество спирта и мало кислоты, этерификация кислоты идетъ почти нацѣло. То же самое происходитъ и со спиртомъ въ томъ случаѣ, когда съ большимъ избыткомъ кислоты сдѣивается немного спирта.

Если уравнение изобразить въ видѣ:

$$\frac{\rho - x}{x} = K \frac{1-x}{q-x}$$

то при бесконечно большомъ количествѣ спирта (т. е. лѣвая часть этого уравнения $\rightarrow \infty$). Правая часть будетъ бесконечно велика въ томъ случаѣ, когда $q = x$, т. е., другими словами, тогда, когда все количество кислоты будетъ бесконечно велико по сравнению съ количествомъ спирта: тогда весь спиртъ превратится въ эфиръ. Только въ этихъ случаяхъ этерификація происходитъ сполна.

Насколько далеко теоретически этерификация можетъ идти, зависитъ отъ многихъ условій, на практикѣ уже при конечныхъ величинахъ избытка кислоты и спирта эта избыточность приближается къ тому предѣлу, что можетъ считаться практически достигнутой. Это мы видимъ, напримеръ, для случая образования уксуснаго эфира: при 1 мол. кислоты на 10 мол. спирта или при 1 мол. спирта на 10 мол. кислоты, что можно легко вычислить изъ вышеприведеннаго уравненій.

2. Спиртъ и кислота оказываютъ одинаковое дѣйствіе на образование эфира: можно сказать, что если въ одномъ случаѣ определенное число мол. кислоты взято съ количествомъ молекулъ спирта въ n разъ большимъ, и въ другомъ случаѣ взята смесь съ обратнымъ отношеніемъ кислоты и спирта, то въ первомъ случаѣ въ эфиръ превращается такое же количество кислоты, какъ во второмъ—спирта.

Если смѣшать ρ молекулъ спирта съ q мол. кислоты, то уравненіе будетъ:

$$\frac{p-x}{x} = K \frac{x}{pn-x}.$$

Если, наоборот, взять p мол. кислоты на pn мол. спирта, то будем иметь:

$$\frac{np-x}{x} = K \frac{x}{p-x}.$$

Оба эти уравнения одинаковы.

3. Если к смеси спирта и кислоты прибавить определенное количество эфира, то онъ окажетъ на состояние равновѣсія то же дѣйствіе, какъ и эквивалентное количество воды.

Если к смеси изъ p спирта и q воды прибавить r воды или эфира, то уравненіе въ обоихъ случаяхъ будетъ:

$$(p-x)(q-x) = Kx(x+r),$$

откуда видно, что для состоянія равновѣсія безразлично, прибавлена ли къ смеси вода или эквивалентное количество эфира.

100. Особенное примѣненіе принципъ подвижнаго равновѣсія („Неорг. Хим.“ п. **103.**) находятъ себѣ при образованіи эфировъ. Хотя быстрота реакцій образованія и обмыливанія эфировъ очень сильно зависитъ отъ температуры, точка равновѣсія передвигается отъ температуры очень мало. Именно, при 10° предѣлъ этерификаціи около 65,2%, при 220° онъ около 66,5%. По указанному принципу это возможно только тогда, когда теплота образованія эфира очень мала. Опытъ показываетъ, что такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ.

101. Обмыливанье эфировъ подъ вліяніемъ кислотъ идетъ по слѣдующему уравненію:



Прибавляемая къ эфиру кислота дѣйствуетъ, слѣдовательно, какъ катализаторъ. Отсюда слѣдуетъ, что присутствіе минеральной кислоты только ускоряетъ обмыливанье и что того же результата можно достигнуть дѣйствіемъ чистой воды, хотя и въ теченіе крайне большаго промежутка времени.

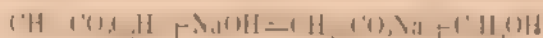
Если обозначимъ концентрацію эфира черезъ c_1 , воды c_2 , а количество эфира (всѣ въ молекулахъ), которое обмылилось черезъ определенныя промежутки t времени, то скорость обмыливанія $S = \frac{dx}{dt}$ для каждаго промежутка времени выразится уравненіемъ бимолекулярной реакціи („Неорг. Хим.“ **51**).

$$S = \frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x).$$

Если эфир растворить в очень большом количестве воды, то концентрации воды меняется вследствие обмыливания очень мало. Тогда можно величину $\frac{dx}{dt}$ считать постоянной. Тогда уравнение упростится, именно превратится в уравнение мономолекулярной реакции

$$\frac{dx}{dt} = -k_1(a_1 - x)$$

Омыление под влиянием щелочей идет по уравнению



Следовательно, это также бимолекулярная реакция, для которой вполнѣ применимо вышеприведенное уравнение.

Быстрота, с которой эфир обмыливается щелочью, находится в сильной зависимости от природы прибавленной к нему кислоты. Сильные кислоты обмыливают быстро, слабые — очень медленно. Доказано, что быстрота обмыливания вполнѣ обуславливается степенью ионизации. Отсюда мы должны заключить, что обмыливающим образом действует только ион водорода, такъ какъ онъ обде всеѣми кислотами.

Скорость обмыливания основаниями гораздо больше, чѣмъ при омылении кислотами. Для факата кали и соевой кислоты в разведенныхъ (1%), нормальныхъ растворахъ отношение постоянныхъ скорости $\frac{1}{k}$ при обмыливании уксуснокислого метила (уксуснометилового эфира) равно 1:350. И при употреблении оснований быстрота обмыливания очень сильно зависитъ отъ электролитической диссоциации. Напримеръ, растворъ аммиака, содержащій меньшее количество гидроксильныхъ ионовъ, чѣмъ эквивалентный ему растворъ факата кали или натра, и обмыливаетъ гораздо медленнѣе послѣднихъ. У оснований следовательно, обмыливающее дѣйствие производятъ общій имъ всеѣмъ гидроксильный ионъ.

При техническомъ обмыливании жировъ (91) фактомъ известно, по слѣдую брать въ меньшемъ отношеніи, чѣмъ соответствуетъ эквиваленту, щелочи на эквивалентъ кислоты. Чѣмъ не меньше омыление идетъ нацѣло. Такъ какъ именно высшія жирныя кислоты очень слабы, то ихъ соли очень сильно расщепляются гидролитическимъ путемъ, не смотря на избытокъ кислоты, жидкость содержитъ свободныя основания или что одно и то же — гидроксильные ионы, производящие омыление.

Такъ какъ скорость омыления эфировъ пропорциональна концентрации водородныхъ или гидроксильныхъ ионовъ, то, наоборотъ, можно, измеривъ эту быстроту, определить концентрацію ионовъ. Этотъ методъ определения применяется, напримеръ, для определения степени гидролиза солей, какъ цинкпестый калий, углекислыя соединения углѣводородовъ и т. д., или для определения ионизации воды при кислыхъ соляхъ (какъ $KHSO_4$).

Иерификация первичных, вторичных и третичных спиртов.

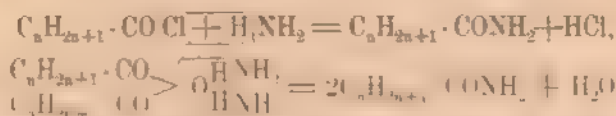
102. Метилаткиль определяет количество спирта в фировъ, которъе даютъ названіе выше спирты при нагрѣваніи въ теченіе часа до 154° въ запаянных текстовыхъ пробкахъ въ окисляющей среде азотной кислоты. Опыты показали, что числа, получаемыя съ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, почти одинаковы для спиртовъ, дающаго до рода $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}$ и разнородныхъ спиртовъ отъ окисляющей среды. Числа эти: для $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$ — 47, для $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}$ — 22, и третичные только на 1½% больше. Такимъ образомъ метилаткиль служитъ средствомъ для опредѣленія характера алкоголя.

4. Тиокислоты, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$.

103. Тиокислоты получаютъ дѣйствиемъ хлорангидридовъ кислотъ на KSH , откуда намъ становится ясно ихъ строеніе. Они представляютъ собою жидкости съ чрезвычайно неприятнымъ запахомъ, который при нагрѣваніи съ солями тяжелыхъ металловъ легко даютъ соответствующую кислоту и сѣрнистый металлъ.

5. Амиды кислотъ, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

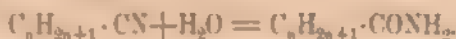
104. Эти соединенія получаютъ различнымъ образомъ, дѣйствиемъ амміака на хлорангидриды и ангидриды кислотъ, откуда выясняется ихъ строеніе:



При сильномъ нагрѣваніи аммиачныхъ солей они при термическомъ разложеніи жирныхъ кислотъ съ выдѣленіемъ одна молекула воды отщепляется и получается амидъ кислотъ:

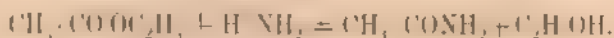


При нагрѣваніи нитриловъ съ кислотами образуются (86) съ присоединеніемъ двухъ частицъ воды соответствующія жирныя кислоты. Но реакцію можно ограничить, такъ что присоединится только одна частица воды: тогда получается амидъ.



Амиды кислотъ являются, следовательно, промежуточными продуктами при переходѣ нитриловъ въ кислоты. Съ одной стороны въ амидовъ при помощи водоотнимающихъ средствъ (перетонка съ P_2O_5) можно получить нитрилы, а съ другой—присоединеніемъ воды (гидратированіе съ разведенными кислотами или щелочами) превратить ихъ въ жирныя кислоты.

Амиды кислот получают также при действии аммиака на сложные эфиры:



Амиды кислот твердые кристаллические тела (формамид $HCO \cdot NH_2$ — жидкость); многие члены растворимы в воде и в чистом виде не имеют запаха. Ацетамид $C_2H_5 \cdot CONH_2$ плавится при 82° и перегоняется при 222° ; вследствие небольшого количества примесей он обыкновенно пахнет мышами.

По своим химическим свойствам амиды кислот существенно отличаются от аминов. Во-первых, тем, что у амидов связь между углеродом и азотом $\begin{matrix} O \\ | \\ -C- \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ легко нарушается, тогда как у аминов

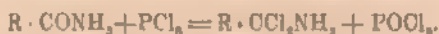
не удается этого сделать при помощи тех же средств (кипятием с кислотами и щелочами). Затем основные свойства аммиака сильно ослабляются вследствие замены одного из водородных атомов его кислотным остатком. Хотя и известны соли, например, $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$, но они разлагаются уже водой. Только что приведенная солянокислая соль ацетамида получается при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор ацетамида. Но амиды кислот обладают также слабыми кислотными свойствами: например, ацетамид в водном растворе растворяет окись ртути и дает с ней соединение $(C_2H_5 \cdot CONH_2)_2Hg$.

По своему отношению к азотистой кислоте амиды кислот сходны с аминами: последние дают при этом снирь, т. е. заменяют группу NH_2 на ON ; соответственно этому амиды дают жирные кислоты.

О приготовлении первичных аминов из амидов кислот см. 254

105 Кроме описанных до сих пор производных известны еще другие соединения, производимые от кислот жирного ряда также заменением в карбоксильной группе. Так, между прочим:

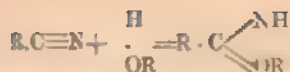
Ацидолаамы, целые амиды получают действием PCl_5 на амиды кислот:



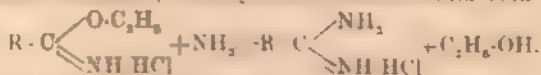
При соединении углеродный атом, когда один или оба водородных атома амидогруппы NH_2 замещены водородными радикалами. Отщепляясь, одной частицы PCl_5 — и давая ацидолаамы — целые амиды $R \cdot OCl_2NH_2$ — которые могут также получать и присоединением 1 частицы PCl_5 к нитрилам.

Имидоэфиры представляют собой соединения типа $R \cdot C \begin{matrix} \swarrow OR \\ \searrow NH \end{matrix}$ в них,

следовательно, углеродный атом карбоксильной группы, связанный двойной связью с углеродом, замещен группой NH , и имидной группой. Имидоэфиры можно получить присоединением ацидолаамов к нитрилам действием сухого HCl .

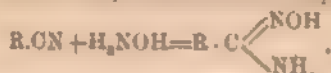


Они образуютъ съ соляной кислотой хорошо кристаллизующіеся соли. Если послѣднія обработать аммиакомъ, то получаются солинокислые соли аммиака въ видѣ:



Неустойчивые въ свободномъ состояніи амиды представляютъ обоеобразныя основанія, образующія устойчивыя соли.

Амидокислоты получаютъ соединеніемъ гидроксикислоты съ нитрилами:



Они могутъ образовывать соли какъ съ кислотами, такъ и съ основами (съ щелочнымъ растворомъ жѣлѣ даютъ грязно бурый или зеленый хлопьевистый осадокъ, это характерная реакція на амидокислоты).

Гидразиды кислотъ представляютъ соединенія, образующіяся при діавствии нитразина H_2N-NH_2 на хлорангидриды кислотъ или сложные эфиры. Слѣдуетъ замѣтить, что они имѣютъ строеніе $R \cdot C(O) \cdot NH \cdot NH_2$. При діавствии азотистой кислоты на нихъ получаются азиды кислотъ:



Это легкія взрывчатые вещества, чѣмъ то хорошо кристаллизующаяся.

Альдегиды и кетоны.

106. Эти соединенія имѣютъ формулу $(C_nH_{2n}O)$.

Альдегиды получаютъ окисленіемъ первичныхъ, кетоны вторичныхъ спиртовъ. Такъ какъ спирты обоихъ родовъ имѣютъ формулу $(C_nH_{2n+2}O)$, то въ обоихъ случаяхъ окисленіемъ удаляются два водородныхъ атома.

Если альдегиды подвергнуть дальнѣйшему окисленію, то они, присоединяя одинъ атомъ кислорода, превращаются въ предѣльныя жирныя кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода: изъ $(C_nH_{2n}O)$ получается $(C_nH_{2n}O_2)$. Формула первичнаго спирта $C_nH_{2n+2} \cdot CH_2OH$, формула, получаемой отсюда окисленіемъ кислоты $C_nH_{2n+2} \cdot COOH$. Слѣдовательно, при этомъ окисленіи углеводородный радикалъ C_nH_{2n+2} остается неизмѣненнымъ. Принимая во вниманіе, что альдегидъ является промежуточнымъ продуктомъ между спиртомъ и кислотой:



нужно предполагать, что и въ альдегидѣ эта группа остается неизмѣненной. Отсюда слѣдуетъ, что оба водородныхъ атома, теряемые спиртомъ при окисленіи, уходятъ изъ группы (H_2OH) .

Поэтому для альдегидовъ остаются возможными только двѣ формулы строенія:



Вторая должна была бы содержать двувалентный атомъ углерода или имѣть двѣ свободныя связи, и уже вслѣдствіе этого она становится чрезвычайно неправдоподобной (17). Кроме того нужно замѣтить, что въ этой формулѣ есть гидроксильная группа, между тѣмъ альдегиды не имѣютъ ни одного свойства, которое указывало бы на существованіе въ нихъ гидроксильна, они не даютъ ни простыхъ, ни сложныхъ эфировъ и при дѣйствіи PCl_5 не происходятъ замѣщенія группы OH атомомъ Cl , а замѣщается одинъ атомъ кислорода и притомъ двумя атомами хлора.

Итакъ, вторая формула не можетъ выразить свойствъ альдегидовъ, поэтому вѣрной должна быть первая.

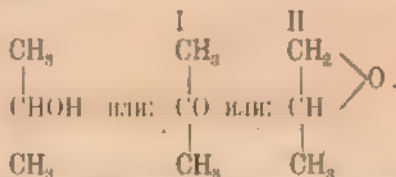
Дальнѣйшее подтвержденіе этого мы находимъ въ образованіи альдегидовъ изъ хлорангидридовъ кислотъ при дѣйствіи на влажный эфирный растворъ ихъ натріемъ:



Атомъ галогена замѣщается при этомъ водородомъ.

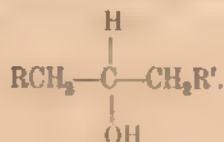
Слѣдовательно, альдегиды соединенія, содержащія группу $C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$.

107. При окисленіи вторичныхъ алкогелей получаютъ какъ было уже упомянуто кетоны. II они не имѣютъ свойствъ, характерныхъ для гидроксильрованныхъ веществъ, слѣдовательно, водородъ гидроксильна долженъ исчезать при окисленіи. Исключая формулы съ свободными (ненасыщенными) единицами ередства, мы можемъ допустить отщепленіе второго водороднаго атома только въ двухъ мѣстахъ, именно —или у того углероднаго атома, съ которымъ связанъ O , или у другого; напримѣръ, у изопропиловаго алкогеля:



Аналогично процессу образованія эфировъ—отнятіе двухъ атомовъ водорода, связанныхъ съ однимъ и тѣмъ же атомомъ кислорода—мы должны ожидать, что и здѣсь происходитъ то же самое; поэтому I формула правдоподобнѣе II. По теченію окисленія можно показать, что I формула даетъ дѣйствительное строеніе.

Общая формула вторичного спирта, согласно его определению, будетъ



При сильномъ окислении изъ него получаются двѣ кислоты $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ и $\text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, при чемъ одна часть молекулы алкогolia, сирава отъ группы (CHOH) , отпадаетъ отъ другой части ея стоящей сѣва отъ этой группы. Но и окисление кетона полученнаго осторожнымъ окислениемъ того же вторичнаго спирта даетъ тѣ же самыя кислоты.

Отсюда видно, что углеводородные радикалы вторичнаго спирта должны оставаться и въ кетонѣ неизмѣненными. Поэтому строение II должно быть обрѣнено, и правильной формулой является I.

Слѣдовательно, кетоны содержатъ группу CO , называемую карбонилемъ, связанную съ двумя углеродными атомами.

Номенклатура.

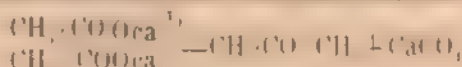
108 Название альдегидъ составлено изъ двухъ словъ: Alcoholdehyd[rogenatus], алкоголь, тищенный воды. Название кетонъ произведено отъ названия перваго члена ряда $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ацетонъ. Различные члены ряда альдегидовъ называются по получаемымъ изъ нихъ при окислении ихъ кислотамъ HCO формальдегидъ, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ ацетальдегидъ, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ пропионовый альдегидъ, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$ валерьяновый альдегидъ и т. д.

Кетоны называются по входящимъ въ нихъ углеводороднымъ радикаламъ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ диметилкетонъ, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ метилпропилкетонъ и т. д.

Способы образования.

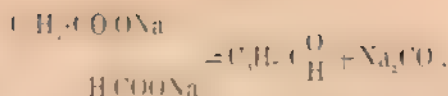
109 Кромѣ образования при окислении спиртовъ, существуютъ еще нѣкоторые способы получения, обще альдегидамъ и кетонамъ. Они образуются, напримѣръ:

1. При сухой перегонкѣ солей жирныхъ кислотъ. При перегонкѣ, напримѣръ, уксуснокислаго кальция получается ацетонъ.

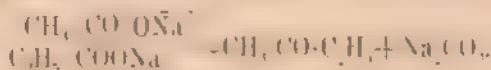


Если соль жирной кислоты смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ муравьинокислой соли, то при перегонкѣ получается альдегидъ.

^I Ca = $\frac{1}{2}\text{Ca}$.



И, наконец, при перегонке смеси двух различных жирных кислот (кроме муравьиной) получается *смешанный* кетон:

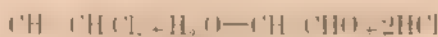


По этим способам образования видно, что альдегиды можно рассматривать, как кетоны, один углеводородный радикал которых замещен водородом.

При обычных условиях реакций кроме альдегида или смешанного кетона, получаются еще и простые кетоны из следующих двух реакций, например, диметил и диэтилкетон.

Только что описанные способы получения при таком строении жирных кислот могли бы быть приведены как доказательство структуры альдегидов и кетонов, если бы реакция шла только при высоких температурах. Но так как опыты показывают, что отличительные признаки указанных соединений высокой температурой часто не пытаясь встретив там же термический разложение и так как такие перегруппировки особенно легко происходят в момент образования, то такие реакции протекающие при высокой температуре — это — слияние реакций образования не должны приниматься за доказательство или по крайней мере за исключительное доказательство формулы строения.

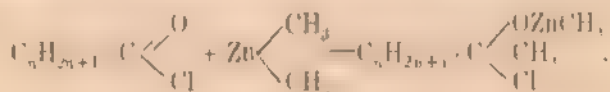
2. При нагревании с водою соединений, в которых два атома галогенов связаны с одним углеродным атомом, получаются альдегиды или кетоны:



3. При пропускании паров первичных или вторичных спиртов над очень тонким порошком меди (полученным восстановлением CuO), при 250—400° получается полное их расщепление на водород и альдегид или соответственно — кетон.



4. Специально для кетонов имеет большое значение еще один способ образования, именно из хлорангидридов кислот и циклоорганических соединений. При смешивании этих соединений сначала получают продукты присоединения. Они могут происходить только тогда, когда двойная связь кислорода превращается в простую:

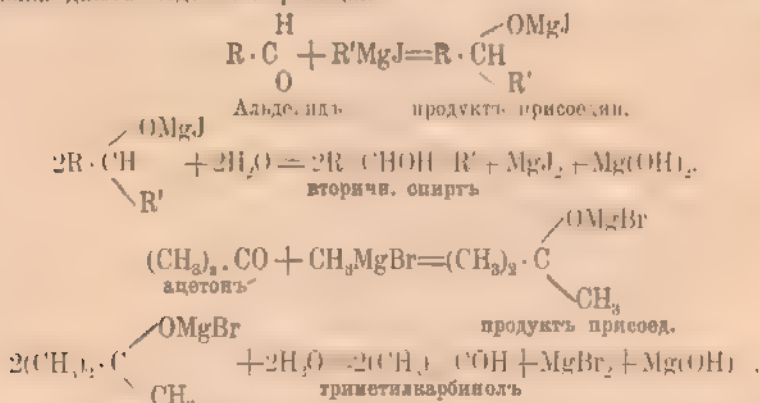


При смешении этих продуктов присоединения с водою получают кетоны:

Если взять катализатор уничтожить, прибавляемъ небольшого количества воды, то при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давлениемъ легко получается образующійся алдосидринъ въ чистомъ состоянн.

Это очень важный синтезъ, потому что обильнѣвающимъ образованнымъ такимъ образомъ оксинитриловъ получаютъ оксикислоты.

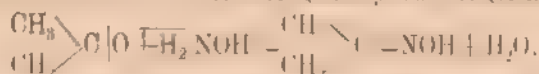
111. Альдегиды и кетоны присоединяютъ галогенводородны магній-органическихъ соединений (82), этотъ продуктъ присоединения при разложении его водою образуетъ вторичный или третичный спиртъ. Следующія уравненія даютъ ходъ этой реакціи:



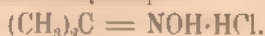
112. Другія общія свойства альдегидовъ и кетоновъ основываются на томъ, что связанный двойной связью атомъ кислорода можетъ быть отнять при замѣнѣ его другимъ атомомъ или группой атомовъ.

1. Дѣйствіемъ PCl_5 атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора.

2. Гидроксиламинъ H_2NOH дѣйствуетъ слѣдующимъ образомъ:



Получаемыя такимъ образомъ соединения, носятъ общее названіе оксимовъ, называются алдоксидами, если они производятся изъ альдегидовъ, и кетоксидами, когда получаются изъ кетоновъ. Эта реакція обща всемъ альдегидамъ и кетонамъ. Оксиды представляютъ собою часть твердыхъ кристаллическихъ телъ, частью жидкости и обладаютъ какъ кислотными, такъ и основными свойствами, то есть они соединяются какъ съ основными, такъ и съ кислотами. При обработкѣ щелочами водородъ гидроксильной группы замѣщается металломъ, оксиды присоединяются оксидами, какъ и аммиакомъ, напримеръ,

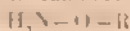


При кипяченіи съ слабой солянкой кетонъ оксиды даютъ альдегиды или кетоны и гидроксиламинъ.

Вспротивленные структурные формулы оксимов могут быть доказаны следующим образом. Если для тип оксисилана на альдегид или кетон происходит образование воды без участия на счет водорода гидроксилана и кислорода карбонильного остатка, а тому что, если бы в реакцию вступали углеводородные радикалы, то альдегид или кетон не могли бы так легко получаться обратно из оксима. В действительности для оксима возможны только две структурные формулы.



В оксимах есть особый атом водорода, который замещается у лево- и правых радикалов. При кипении такое замещенное оксима с соляной кислотой дает гидроксилан, имеет атом водорода которого замещать тем же радикалом углеводородный радикал, что и по оксиму. Структура замещенного гидроксилана мы должны признать таковы:

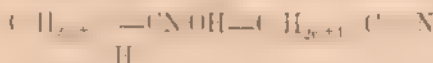


тогда что при кипении то, что оксима с дитамом водородом углеводородный радикал отделяется образуя углеводородное дитамом радикала, что не может быть, если бы радикал был связан непосредственно с азотом, ибо тогда реакция привела бы к амин. На основании этих фактов структурная формула II и включает так как, если мы примем ее, то при замещении одного водородного атома в группе NHO углеводородным радикалом мы получим углеводородную связанную группу, тем самым азотом.

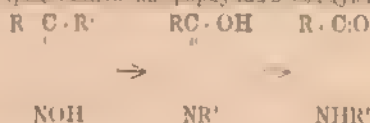
При сильном восстановлении оксима переходят в первичные амины:



Альдегиды при действии водоотнимающих веществ, как напр. ангидрид уксусной кислоты, дают соответствующие нитрилы:



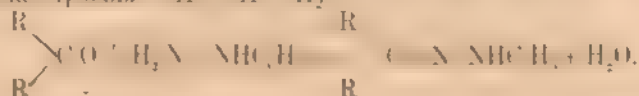
Но оксима часто и окисляют, чтобы алкоксим пермещать атомов в оксид азота, а также окислять оксид азота до азотной кислоты и пероксид азота. Оно происходит так, как, под действием азота и азотной кислоты, то можно представить на формулах следующим образом:



Следовательно процесс, с помощью которого получается амид кислоты, водородный атом которого, связанный с азотом в группе NH₂ амидной, является радикалом. По вышеприведенным формулам переупорядочка амидной в том, что и в водородной амидной группе скрывающаяся водородный радикал кетон. Но углеродный радикал, продукт водородной амидной, то водородный атом из группы OH, превращается в амид.

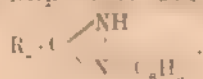
Реакция совершенно аналогичную реакцию с гидроксиланом, дают альдегиды и кетоны с одним из соединений ароматического ра-

да фенилгидразинномъ, для котораго ниже (315) будетъ доказана его формула строения $C_6H_5-NH-NH_2$.



Эти соединения, называемыя гидразонами, представляютъ частью хорошо кристаллизующеяся, частью жидкия тѣла. При нагреваніи съ соляной кислотой они, присоединяя частицы воды, расщепляются снова на составныя вещества. Фенилгидразинъ и гидроксиламинъ являются важными средствомъ для опредѣленія карбонильной группы въ данномъ соединеніи, такъ какъ они реагируютъ только съ тѣлами, заключающими эту группу.

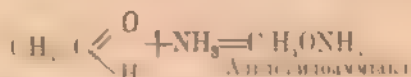
Структура фенилгидразоновъ и изъ этого и изъ опыта состоитъ въ томъ, что фенилгидразинъ въ которомъ водородъ гидридной группы NH замѣненъ углеводороднымъ радикаломъ, реагируетъ съ альдеидами и кетонами, такъ какъ другой стороной онъ способенъ образовать гидразонъ, которые имѣютъ еще незамѣненную амидную группу NH_2 . Такимъ образомъ получается формула строения



Альдегиды.

113. Кромеъ вышеописанныхъ общихъ альдегидамъ и кетонамъ свойствъ, альдегиды имѣютъ еще слѣдующія, свойственныя только имъ особенности:

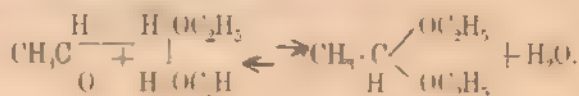
1) Присоединеніе амміака, при чемъ образуется альдегидамміакъ:



Это соединеніе выделяется при пропускании тока сухого амміака черезъ эфирный растворъ ацетальдегида въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ. Кислотами альдегидамміаки снова разлагаются на ихъ составныя части, но щелочами альдегидъ не можетъ быть выдѣленъ изъ нихъ.

Молекулярная формула ацетальдегидамміака представляетъ собою при обыкновенной температурѣ углеродную экспериментальную. Надъ сильной кислотой легко теряетъ воду и переходитъ въ $C_2H_5C(=O)NH_2$, т. е. въ позимерный этилениминъ. Альдегидамміакъ чрезвычайно легко растворяется въ водѣ.

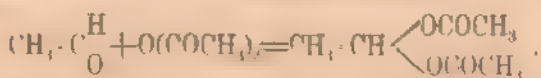
2) Соединенія со спиртами. Альдегиды могутъ присоединять двѣ частицы спирта, теряя при этомъ частицу воды.



Ацеталь

Эти соединения называются ацеталями. Они легко получаются при смещении альдегида с 1°-ным спиртовым раствором соляной кислоты. Но реакция не идет нацело; она ограничена противоположным процессом, так как при действии воды на ацетали последние снова расщепляются на альдегид и спирт. Как образование, так и расщепление ацеталей сильно ускоряются от присутствия очень малых количеств (следов) сильной минеральной кислоты, которая, значит, и здесь (как при реакции образования сложных эфиров и 101) действует, как сильный катализатор. Ацетали представляют собою безвизные жидкости с приятным запахом, перегоняющиеся без разложения и не поддающиеся действию твердых щелочей, но легко расщепляющиеся на альдегид и спирт при влиянии с кислотами. Последнее свойство снова подтверждает данную выше формулу строения, согласно которой углеводородный радикал связан с альдегидным остатком при помощи кислорода, так как углеродная связь вообще не разрывается таким способом.

3) Присоединение ангидридов кислот, напр.:



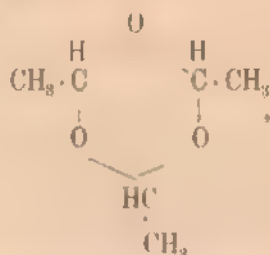
Эти соединения, похожие на ацетали, уже водою и еще легче щелочами разлагаются на кислоту и альдегид.

114. Далее альдегиды обладают той особенностью, что частицы их могут соединяться друг с другом. Это может происходить двумя способами. Если к ацетальдегиду ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$), представляющему собою кипящую при 22° жидкость, прибавить несколько капель концентрированной серной кислоты, то жидкость нагревается и часто так сильно, что начинается бурно кипеть. По окончании реакции мы имеем такую же бесцветную жидкость, как и в начале, но точка кипения ее лежит уже на 100° выше, а именно она 124°. Эмпирическая формула нового вещества та же самая, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; но плотность паров его втрое больше, т. е. соответствует формуле $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Это вещество, называемое паральдегидом, при перегонке со слабой серной кислотой легко переходит снова в обыкновенный альдегид.

Допущение углеродной связи между тремя молекулами альдегида, соединившимися в паральдегид, неправдоподобно, тогда как допущение связи при посредстве кислородных атомов объясняет легкую расщепляемость молекул. Натрий на паральдегид не действует; следовательно, в нем не может быть гидроксильных групп, а также исчезли и все характерные свойства альдегидов. Отсюда следует, что паральде-

гид не может иметь группы $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$. Эти свойства можно выразить следующей структурной формулой:



она обыкновенно и принимается для паральдегида

Соединение двух или нескольких молекул одного вещества таким образом, что новое вещество может быть снова превращено в прежний вид, называется полимеризацией

115 Совершенно другого рода получается соединение частиц альдегида между собою, если его смешать с жидким кали. Именно, если водный раствор ацетальдегида вливать с быстрым движением кали, то жидкость окрашивается и через короткий промежуток времени выделяется красножелтая аморфная масса; альдегид осмолится. Это красножелтое вещество называется *альдегидной смолой*. Если же к альдегиду прибавить немного разбавленного жидкого кали (или уксуснокислого натрия хлористого щелка и т. д.), то и здесь получается вещество с тем же эмпирическим составом, как и альдегид, но с двойной молекулярной формулой, т. е. $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$. Это соединение называется *альдолом*. Оно представляет собою жидкость, легко перегоняющуюся под уменьшенным давлением, и легко полимеризуется. Альдол обладает свойствами альдегида и может окисляться в кислоту с тем же числом атомов углерода в частице. Кислота, получаемая при этом, оказывается при исследовании нормальной оксимасляной кислотой, т. е. это нормальная масляная кислота, в которой один из водородных атомов углеводородного радикала замещен гидроксилью; ее можно перевести в масляную кислоту. Но в масляной кислоте есть углеродная цепь из четырех атомов углерода; следовательно, мы должны допустить, что и в альдоле существует такая же цепь. Следовательно, соединение альдегидных молекул происходит при помощи углеродных связей. За это говорит и тот факт, что из альдоля мы уже не можем обратно получить альдегида. Соединение альдегидных молекул в альдол мы должны следовательно представить формулою, которая одновременно выражает и свойства его:

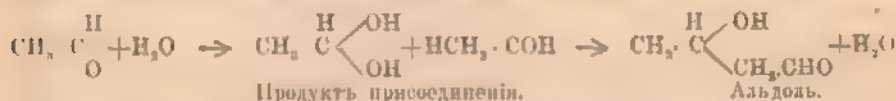


Ацетальдегидъ

Ацетальдегидъ

Альдоль.

Кромѣ даннаго алд. реакция составлена, сдѣлавъ молекулу водорода изъ одной частицы альдегида и другой, можно представить себѣ образование альдола и такъ, что одна молекула воды присоединяется къ молекулой альдегида и полученный продуктъ присоединяетъ къ себѣ другую молекулу альдегида.



Продуктъ присоединенія.

До сих поръ мы о присоединеніи въ водѣ альдегидовъ говорили, какъ бы о реакціи въ газамъ и т.д. Истинно можно сказать, что этого вида реакціи въ водѣ не происходитъ.

Альдоль въ одно и то же время алькоголь и альдегидъ, поэтому онъ носитъ такое названіе — альдестидъ-алкоголь.

Соединеніе молекулъ при помощи углеродныхъ связей, когда, какъ при образованіи альдола, нельзя уже просто расчлѣнить полученное вещество на составныя части, называется *конденсацией*.

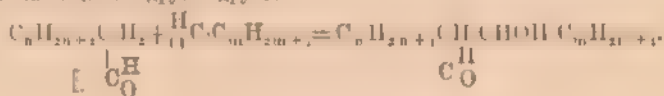
Альдегидная группа, которая въ водѣ не разматривается, какъ продуктъ дальнейшей конденсаций молекулы альдегида, когда приходится при разделеніи частицы воды, какъ и при превращеніяхъ, самое значительное количество воды и превращается въ кротоновый альдегидъ.



Альдоль

Кротоновый альдегидъ.

Конденсация въ водѣ альдегидовъ происходитъ все такъ, что изъ двухъ в молекулахъ въ реакцію молекулы альдегидовъ одна отдаетъ атомъ водорода и другой съ углероднымъ атомомъ, соединяясь, даетъ среднему радикалу, и каждая молекула присоединяется къ кротоновъ радикалу, образуя тройную молекулу, превращаясь въ OH, при чемъ, одновременно съ собой, такія же углеродныя связи взаимно насыщаютъ другъ друга:



Реакціи на альдегиды.

116. Важнѣйшими реакціями на альдегиды являются. 1) Образованіе альдегидной смолы при дѣйствіи щелочей. 2) Возникновеніе аммиачнаго раствора серебра, съ этой цѣлью къ раствору азотнокислаго серебра прибавляютъ щелоча кали, а затѣмъ осторожно вводятъ столько аммиака, пока осадокъ не растворится. Если затѣмъ немножко этой жидкости смѣшать съ разведеннымъ воднымъ растворомъ альдегида и нагрѣть, то выдѣляется металлическое серебро, дающее пре-

красный зеркальный налет на стенках пробирки. Если прибавить альдегида к раствору фуксина, обесцвеченного стрихной кислотой, то красное окрашивание возвращается, вероятно в результате образования продукта конденсации.

Формальдегид $\text{HC}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}$

117 Газ, мы уже видели, муравьиная кислота обладает некоторыми свойствами, которых не встрѣчаются у других жирных кислот. Формальдегидъ является по праву самым примѣромъ того явленія, что именно первый членъ гомогенетическаго ряда обладает свойствами, отличными отъ свойствъ высшихъ гомологовъ.

Формальдегидъ получается при окислении метилового спирта, если смешанные съ воздухомъ пары послѣдняго пропускать черезъ раскаленную мѣдную или платиновую спираль. Спираль раскачиваютъ, затѣмъ, если даже и убрать огонь, то она остается въ раскаленномъ состоянїи, если только токъ газовъ идетъ съ достаточной быстротой черезъ трубку, въ которой она лежитъ. Образовавшійся формальдегидъ улавливается въ воду, въ которой онъ растворяется очень легко.

Затѣмъ формальдегидъ образуется при неполномъ сгоранїи многихъ органическихъ веществъ, какъ дерево, торфъ и т. д., а поэтому содержится и въ воздухѣ.

При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ собою газъ съ очень рѣзкимъ запахомъ, охлажденїемъ, жидкой угольной кислотой и эфиромъ его можно превратить въ жидкость съ точкою кипѣнія -20° . При этой температурѣ онъ начинаетъ также полимеризоваться: при высшихъ температурахъ полимеризация идетъ крайне быстро. При испаренїи воднаго раствора надъ стрихной кислотой газъ выделяется только частью; другая часть полимеризуетъ и остается въ видѣ бѣлой кристаллической массы. Молекулярный вѣсъ этой полимерной модификаціи (получившей названіе оксиметилена) еще неизвѣстенъ. При нагреванїи она снова превращается въ формальдегидъ, откуда видно что это дѣйствительно его полимерное видоизмѣненіе. Съ амміакомъ формальдегидъ не даетъ альдегидамміака, а сложное соединеніе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, гексаметилентетраминъ, кристаллическое основаніе. Съ анилиномъ формальдегидъ даетъ характерный продуктъ конденсаціи, который можетъ служить для его распознаванія (289). При обработкѣ жидкимъ кали формальдегидъ не осмоляется, а даетъ метиловый спиртъ и муравьиную кислоту:



Оксимъ формальдегида полимеризуется тоже легко. Следовательно, у формальдегида и его производных существует большая склонность къ полимеризации, чѣмъ у остальныхъ альдегидовъ.

Водный растворъ формальдегида, около 40% извѣстенъ въ продажѣ подъ названіемъ формолъ или формалина. Онъ состоитъ изъ смеси самого формальдегида и его полимера, отношеніе которыхъ зависитъ отъ концентрации раствора. Растворъ этотъ служитъ для дезинфекціи жилыхъ помѣщеній и для сохранения питательныхъ и влажныхъ веществъ. Формолъ употребляется также для того, чтобы приводить въ твердое состояніе анатомическіе препараты.

Формалинъ обладаетъ замѣчательнымъ свойствомъ превращать бѣлки въ твердую упругую массу, совершенно нерастворимую въ водѣ. Содержимое куриного яйца претерпѣваетъ такое превращеніе послѣ получасоваго погрѣнія въ формалинъ, готовый молотъ, обработанный формалиномъ, принимаетъ консистенцію каучука, а растворъ желатинны, превращается въ твердую прозрачную массу, нерастворимую и не обладающую гнидхонью, которую можно превратить въ очень тонкій порошокъ.

О конденсаци формальдегида см. п. 240

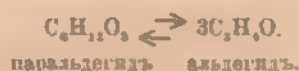
Для опредѣленія мѣры, на которую формальдегидъ въ формалинѣ въ растворѣ окисляющаго прибавляютъ избытокъ поднормальнаго раствора бѣлаго натра, а затѣмъ перекипитъ водорода тогда формальдегидъ постепенно переходитъ въ муравьиную кислоту (Обратимо) титрованиемъ оставшаго (свободнаго) бѣлаго натра находятъ содержание формальдегида въ данномъ объемѣ раствора, такъ какъ 1 молекула формальдегида даетъ 1 молекулу муравьиной кислоты.

Ацетальдегидъ (укусный альдегидъ) CH_3CHO

(Альдегидъ виннаго спирта).

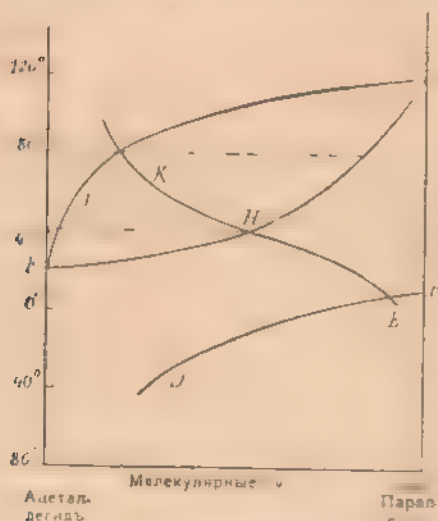
118. Укусный альдегидъ является типомъ для альдегидовъ этого ряда и обладаетъ свойствами, общими для всѣхъ альдегидовъ. Получается онъ при окисленіи этиловаго спирта двухромовокислымъ калиемъ и серной кислотой. Онъ представляетъ собою жидкость съ непрятымъ запахомъ; точка кипѣнія 22° , точка плавленія $-118,4^\circ$. Легко полимеризуется въ паральдегидъ (114) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

При смѣшиваніи съ равнымъ количествомъ чистой кислоты укусный альдегидъ не переходитъ въ паральдегидъ, а напротивъ, при этомъ устанавливается состояніе равновѣсія:



Это состояніе равновѣсія можетъ получаться и безъ катализатора (серной кислоты), но опыты показываютъ, что эта реакция идетъ съ крайнею медленн (для температуръ ниже 130°) такъ медленно, что смесь ацетальдегида въ 100 мл. должна пролежать долгое время, не показывая никакихъ признаковъ въ своемъ

состав. Такую смесь легко разложить фракционной перегонкой на уксусный альдегид и паральдегид так как их точки кипения отличаются друг от друга на 100° . Отношение между уксусным альдегидом и паральдегидом при катализаторе и без него легче всего видеть на диаграмме. На фиг. 32 точки кипения смеси ацетальдегида и паральдегида представлены кривою FHG .



Фиг. 32.

Равновесие ацетальдегида и паральдегида

чтения сь FHG дает состав жидкости, а сь I/G — состав выходящих из нее паровъ.

Кривая DEB представляет часть кривой затвердѣванія паральдегида при смѣшиваніи его съ возрастающими количествами уксуснаго альдегида. Какъ видно, точка замерзанія чистаго вещества (паральдегида) падаетъ ниже при прибавленіи посторонняго тѣла (ацетальдегида).

То же самое можно сказать о смѣсѣ многихъ тѣлъ при отсутствіи въ нихъ катализаторовъ. Но если катализаторъ введенъ, то картина совершенно мѣняется. Тогда оказывается, что при каждой температурѣ смесь не приобретаетъ опредѣленного состава, при чемъ безразлично, являемъ ли мы чистаго вещества или на какой угодно смѣси. Каждой температурѣ, следовательно, соответствуетъ опредѣленное соотношение равновѣсія между обоими веществами. Кривая KH представляетъ собою графическое изображеніе этого равновѣсія. Она пересѣкается съ кривою точекъ кипѣнія при 41.7° (точка H). Это значитъ, что чистая смесь обоихъ веществъ, нагреваемая съ катализаторомъ, приметъ температуръ 41.7° . При этомъ смесь состоитъ изъ 53.5% паральдегида и 46.5% ацетальдегида. Соответствующая этой температурѣ парь содержитъ (точка I) 97.5% ацетальдегида. Здѣсь мы видимъ объясненіе того давно извѣстнаго факта, что при перегонкѣ паральдегида съ небольшимъ количествомъ спирта или лоты мы получаемъ почти чистый ацетальдегидъ.

Кривая равновѣсія пересѣкается въ точкѣ E съ кривою затвердѣванія; точка E соответствуетъ температурѣ 6.8° и содержанію 88.1% паральдегида. Следовательно, любая смесь въ присутствіи катализатора будетъ затвердѣвать при 6.8° , при

чем выделяется чистый паральдегид. И оба чистых вещества будут давать те же отношения в присутствии азотовь кислоты. Только что объясненными отношениями давно уже пользовались на практике при приготовлении паральдегида.

Существует еще другое соединение, метальдегид ($C_6H_{12}O$), кристаллическое и тоже полимерное сь уксусным альдегидом, такъ какъ оно при нагревании снова превращается въ обыкновенный альдегидъ. Для обоихъ полимеровъ не известны альдегидныя реакціи, напримѣръ они не осмолются щелочами. Вероятно, паральдегидъ и метальдегид—стереоизомеры.

Кетоны.

119. Общие свойства кетоновъ уже были описаны. Первый членъ этого ряда не можетъ имѣть меньше трехъ атомовъ углерода. Общая формула кетоновъ $R \cdot CO \cdot R'$.

Опытъ показалъ, что расщепленіе молекулы кетона при окисленіи всегда происходитъ по мѣсту карбонильной группы (107), т. е. окисленіе происходитъ на томъ же мѣстѣ, гдѣ уже стоитъ оксигордъ (49). Все-таки расщепленіе можетъ произойти въ двухъ различныхъ мѣстахъ:



I II

Напримѣръ, изъ метилнонъкетона ($C_9H_{18}O$) (C_8H_{17}) можно получить муравьиную ($C_8H_{17}O$) и каприновую ($C_9H_{18}O_2$) кислоты, или уксусную ($C_7H_{15}O_2$) и пеларгоновую ($C_8H_{17}O_2$) (смотря по тому, произойдетъ ли расщепленіе по I или II линіи, т. е. останется ли связаннымъ сь углеродомъ карбонильной группы радикаль R или R'). Въ действительности окисленіе всегда идетъ такъ, что расщепленіе происходитъ въ обоихъ мѣстахъ, такъ что вообще при этомъ получаются четыре кислоты. Но изъ нихъ двѣ могутъ быть одинаковы: такъ, напримѣръ, при окисленіи метилэтилкетона ($C_5H_{10}O$) (C_4H_9) расщепленіе по одному мѣсту даетъ уксусную кислоту и уксусную же, а по другому мѣсту — муравьиную и пропионовую. Въ большинствѣ случаевъ расщепленіе по одному мѣсту все-таки преобладаетъ — главнымъ образомъ оно идетъ тамъ, гдѣ сь карбонилемъ связанъ меньшій углеводородный радикаль. Следовательно окисленіе кетоновъ является средствомъ для опредѣленія мѣстоахожденія карбонильной группы.

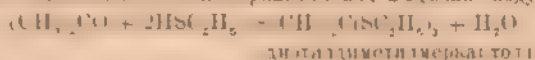
Кетоны отличаются отъ альдегидовъ по своему отношенію къ аммиаку, что точно изучено относительно перваго члена этого ряда, ацетона. Кетоны образуютъ сь аммиакомъ сложные соединенія кетонамины, выделяя при этомъ частицу воды: диацетонаминъ (C_4H_9NO) получается изъ $2C_3H_6O + NH_3 = H_2O$, триацетонаминъ ($C_7H_{13}NO$) (получается изъ $3C_3H_6O + NH_3 = 2H_2O$) и т. д.

Кетоны не полимеризуются, зато легко конденсируются.

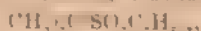
Ацетонъ, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

120 Обыкновенно ацетонъ получается изъ сырого древеснаго спирта (46) или сухой перегонкой уксуснокислаго кальция. Это — безцветная жидкость съ своеобразнымъ запахомъ; точка кипѣнія $56,3^\circ$, плавленія $93,9^\circ$; удѣльный вѣсъ при 0° 0,812. Ацетонъ — прекрасный растворитель многихъ органическихъ соединений и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. При восстановленіи его получается изопропиловый спиртъ. Охладивъ его тверды и кристаллическъ; плавится при 60° .

Какъ и въ терпѣнѣнѣ, ацетонъ образуетъ триметилный какъ смолкообразное, при отгонкѣ изъ ацетона — летучимъ образомъ ацетонъ въ присутствіи сильной кислоты соединяется съ тримеркапталомъ, выдѣляя воду:



При окисленіи марганцовою кислотою капежъ два атома стрѣ этого соединенія образуютъ двѣ группы SO_2 , образуя, получается



ацетонъ — триметилъ — можетъ также служить для этилметилметана, или сульфидаль (61) кристаллизуется въ безцветныхъ призмахъ и плохо растворимъ въ холодной водѣ. Точка плавленія 126° .

Тиоальдегиды и тиокетоны.

121. Подъ этими названіями понимаютъ алдегиды и кетоны, въ которыхъ въ мѣсто замѣщенъ серой. Тиоацетальдегидъ не извѣстенъ, а извѣстно лишь его полимеризація, триацетальдегидъ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$, его получаютъ, пропуская въ алдегидъ сероводородъ въ присутствіи соляной кислоты. При окисленіи его получаютъ трисульфонъ (67) при чемъ каждый атомъ S превращается въ SO_2 .

Ацетонъ, вовсе не обладающій склонностію къ полимеризаціи, пріобрѣтаетъ ее въ очень большой степени при замѣщеніи своего кислорода серою, что происходитъ совершенно аналогичнымъ образомъ изъ путей. Получается триацетонъ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$.

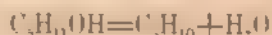
Ненасыщенные (непредѣльные) углеводороды.

I. Этиленовые углеводороды или олефины C_nH_{2n} .

Способы образованія.

122. Этиленовые углеводороды получаютъ. 1) при сухой перегонкѣ многихъ сложныхъ углеродистыхъ соединений. Этимъ объясняется присутствіе ихъ въ свѣтильномъ газѣ (4—5%);

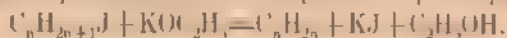
2) Отщепленіемъ воды отъ спиртовъ $(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O})$:



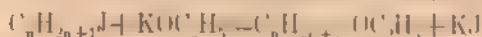
Этого можно достигнуть иногда простымъ нагреваніемъ (третичные спирты), но по большей части нагреваніемъ съ водоотнимающими веще-

ствами, напр., крѣпкой сѣрной кислотой, безводнымъ хлористымъ цинкомъ и т. д. Вторичные и третичные спирты теряютъ воду легче первичныхъ.

3) Отнятіемъ хлористаго водорода отъ галогенпроизводныхъ предѣльныхъ углеводовъ, особенно отъ іодистыхъ. Это производится нагреваніемъ галогенпроизводныхъ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали:



Вместѣ съ тѣмъ при этомъ получаютъ и эфиры (62):



Изъ этихъ двухъ реакцій преобладающее значеніе имѣетъ первая реакція, если берется іодистое производное, особенно легко испаряющіеся углеводороды получаютъ изъ вторичныхъ и третичныхъ іодопродныхъ.

Обзоръ этиленовыхъ углеводовъ

Название	Формула.	Точка кипѣнія	Название	Формула.	Точка кипѣнія.
Этиленъ	C_2H_4	10,5	Гексилеиъ	C_6H_{12}	99
Пропилеиъ	C_3H_6		Октилеиъ	C_8H_{16}	121
n-Бутиленъ	C_4H_8	— 5	Децилеиъ	$C_{10}H_{20}$	153
n-Амилеиъ	C_5H_{10}	+ 35	Додэцилеиъ	$C_{12}H_{24}$	172
Гексилеиъ	C_6H_{12}	68	Ундециленъ	$C_{11}H_{22}$	195

Какъ видно отсюда, названія членовъ этого ряда получаютъ изъ названій соответствующихъ насыщенныхъ (предѣльныхъ) углеводовъ замѣною окончанія „анъ“ на „илеиъ“. Углеводороды этого ряда носятъ общее названіе олефиновъ или этиленовыхъ углеводовъ.

Для указанія мѣстоахожденія двойной связи этиленовые углеводороды часто обозначаются какъ замѣщенные этилены, напримѣръ, $C_2H_5CH:CHC_2H_5$ называется симметричнымъ диметилэтиленомъ, а $(C_2H_5)_2C:CH_2$ — асимметричнымъ диметилэтиленомъ.

Свойства олефиновъ.

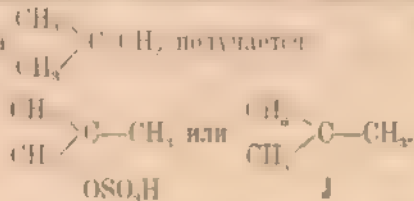
123. При первомъ взглядѣ на вышеприведенную таблицу видно, что низшіе члены этого гомологическаго ряда — газы, они мало растворимы въ водѣ. Средніе члены жидки и высшіе — твердые тѣла. Они не растворяются въ водѣ, но растворяются въ спиртѣ и эфирѣ. Удельный вѣсъ (при точкѣ плавленія) у низшихъ членовъ 0,63 и возрастаетъ съ увеличеніемъ числа углеродныхъ атомовъ почти до 0,79.

Изъ химическихъ свойствъ на первый планъ выступаетъ ихъ способность къ реакціямъ присоединенія: поэтому олефины и называются **ненасыщенными углеводородами**.

Среди глѣзъ, легко присоединяющихся къ олефинамъ (какъ и вообще къ веществамъ съ двойной связью), первое мѣсто занимаютъ галоиды, въ особенности бромъ. Это присоединение брома служитъ реактивомъ на двойную связь. Именно, если вещество, содержащее двойную связь, взбалтывать съ бромной водой, то послѣдняя обезцвѣчивается. Другой способъ испытанія на двойную связь, найденный Байеромъ, состоитъ во взбалтываньи испытуемого вещества съ марганцовокислымъ камнемъ и углекислымъ натремъ. При наличности въ испытуемомъ веществѣ многократной связи фиолетовое окрашиванье очень быстро исчезаетъ и выделяется краснобурый осадокъ гидрата перекиси марганца. Для глѣзъ, вродѣ альдегидовъ, которые и при отсутствіи двойной связи даютъ эту реакцію, она конечно не можетъ примѣняться съ указанной цѣлью, поэтому она примѣняется только къ глѣзамъ, не принадлежащимъ къ указанному разряду глѣзъ, напримѣръ, непредѣльнымъ кислотамъ, углеводородамъ и т. д.

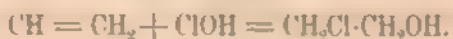
Изъ галоидоводородныхъ кислотъ, особенно легко присоединяется йодистоводородная, при этомъ получаютъ галоидпроизводныя предѣльныхъ углеводовъ.

Крѣпкая сѣрная кислота (иногда приходится примѣнять дымящуюся) присоединяется съ образованіемъ эфировъ сѣрной кислоты. Замѣчено, что какъ при этомъ присоединеніи, такъ и при присоединеніи галоидоводородовъ кислотный остатокъ присоединяется къ тому атому углерода съ двойной связью, который соединенъ съ меньшимъ числомъ атомовъ водорода. Такъ, напримѣръ, при обработкѣ сѣрной кислотой или йодоводородомъ изобутилена



Это явление можно формулировать и такъ: при присоединеніи замѣчается тенденція къ увеличенію числа метильныхъ группъ въ частицѣ.

Кромѣ того можетъ присоединяться хлорноватистая кислота, ClON , при чемъ образуются галоидцианы дватомныхъ спиртовъ



124. Олефины могутъ соединять самихъ себя, т. е. могутъ проходить конденсацію ихъ. Эта реакція происходитъ, напримѣръ, у бутилена и амилена при дѣйствіи достаточно разведенной сѣрной кислоты (этиленъ не конденсируется). Эту конденсацію можно представлять себѣ

Амилены.

126. Смесь различных изомерных амиленов, содержащая обыкновенно и пентанъ, технически получается нагреваниемъ сызучиваго масла (47) съ хлористымъ цинкомъ.

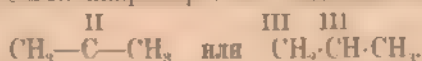
Изомерные амилены отдѣляются другъ отъ друга двумя способами, применимыми и при другихъ случаяхъ изомерии. Одинъ изъ нихъ основанъ на томъ, что нѣкоторые изомеры при низкой температурѣ растворяются въ смеси равныхъ объемовъ воды и концентрированной серной кислоты образуя амилосерную кислоту, а другіе нѣтъ. Но при такой обработкѣ часть амиленовъ переходитъ въ продукты конденсаціи (дѣамилень, триамилень). Другой способъ основывается на томъ, что различные изомеры съ различной быстротою присоединяють водистый водородъ.

О природѣ двойной связи углерода.

127. Выше мы допускали, что въ olefinaхъ существуетъ двойная связь углеродныхъ атомовъ. Но это чисто произвольное допущеніе. Отноительно связи углеродныхъ атомовъ въ непредѣльных углеводородахъ можно исходить изъ различныхъ допущеній, изъ которыхъ приходится сдѣлать выборъ:

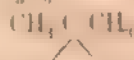
Возможны слѣдующія объясненія:

1. Допущеніе, что существуютъ двух- или трехвалентные углеродные атомы; напримеръ, въ соединеніи C₄H₆

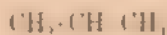


2. Допущеніе свободныхъ единицъ средства, причемъ и тутъ можно различать два случая:

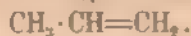
а) Нѣсколько свободныхъ единицъ средства у одного и того же атома углерода, напримеръ у C₄H₆:



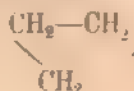
б) Свободная единица средства у различныхъ углеродныхъ атомовъ:



3. Двойная связь между атомами углерода:

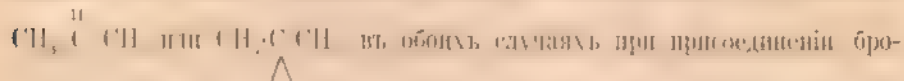


4. Кольцеобразная связь:



Какъ мы видѣли, всѣ ненасыщенные соединенія обладаютъ съ-
 ствомъ легко переходить въ насыщенные соединенія, присоединяя атомъ
 или группы атомовъ. Если изслѣдовать, какіе продукты присоединенія при
 этомъ образуются и какимъ образомъ получаются ненасыщенные соеди-
 ненія при отщеплении отъ насыщенныхъ углеводородовъ галогеноводорода,
 то мы будемъ въ состояніи сдѣлать выборъ изъ приведенныхъ четырехъ
 предположеній.

При этомъ мы должны замѣтить, что для результата присоединенія
 совершенно безразлично примемъ ли мы углеродный атомъ двувалент-
 нымъ или допустимъ существованіе у него двухъ свободныхъ единицъ
 сродства. Все равно, напримѣръ, примемъ ли мы строеніе пропилена



ма получается то же самое вещество $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$. Точно такъ же допу-
 щеніе трехвалентнаго углероднаго атома ведетъ къ тому же продукту при-
 соединенія, что и допущеніе свободныхъ единицъ сродства у различныхъ

атомовъ углерода. $\text{CH}_2 = \overset{\text{II}}{\text{CH}} - \overset{\text{III}}{\text{CH}_3}$ съ двумя трехвалентными атомами углерода
 и $\text{CH}_2 - \overset{\text{I}}{\text{CH}} - \overset{\text{I}}{\text{CH}_3}$ съ свободными единицами сродства оба дадутъ при присое-
 единеніи брома $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$. Поэтому при обсужденіи возможныхъ слу-
 чаевъ 1-й и 2-й совпадаютъ.

Затѣмъ легко показать, что въ ненасыщенныхъ соединеніяхъ при-
 соединеніе происходитъ не у одного только углероднаго атома. Если бы
 это было такъ, то продуктъ присоединенія этилена, хлористый этиленъ
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, долженъ былъ имѣть структурную формулу $\text{CH}_2 - \text{CHCl}_2$, и
 самому этилену нужно было бы принисать формулу $\text{CH}_2 = \text{CH}$.

Вмѣстѣ съ тѣмъ хлористый этиленъ былъ бы тождественъ съ про-
 дуктомъ дѣйствія PCl_5 на ацетиленъ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, такъ какъ замѣщеніемъ
 послѣдняго атома кислорода двумя атомами хлора мы получаемъ соеди-
 неніе $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$. Но продуктъ присоединенія хлора къ этилену (хлор-
 истый этиленъ) отличается отъ полученнаго изъ ацетилена со-
 единенія $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (хлористый этиленъ). Возможно такъ же хлорис-
 тый пропиленъ $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, получаемый присоединеніемъ хлора къ про-
 пину, отличается отъ продукта дѣйствія PCl_5 на ацетиленъ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$,
 (хлористый пропиленъ) и пропорциональный ацетиленъ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (хлористый
 пропиленъ) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ тоже, для этилена не подходящая ни фор-

мула $\text{CH} = \text{CH}$, ни $\text{CH}_2 = \text{CH}$, а для пропилена непригодна ни одна изъ че-

тырехъ формулъ, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Слѣдующій шагъ въ пониманіи структуры ненасыщенныхъ соединений мы сдѣлаемъ при разсмотрѣніи слѣдующихъ фактовъ.

Изъ нормального іодистаго пропіла $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$ отщепленіемъ іодоводорода можно получить пропіленъ. Но то же самое соединеніе получается и при отщепленіи іодистаго водорода отъ іодистаго изопропіла $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{I}$. Отсюда слѣдуетъ, что пропіленъ не можетъ имѣть формулы строения ни $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, ни $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, но для него остаются возмож-

ными только три слѣдующія: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ или $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Точно такъ же и изобутиленъ C_4H_8 получается при отщепленіи іодистаго водорода какъ отъ іодистаго изобутила $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{I}$, также и отъ іодистаго триметилкарбинола $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{I}$. Отсюда слѣдуетъ, что изобутиленъ можетъ быть выраженъ только одною изъ слѣдующихъ формулъ: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ или $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

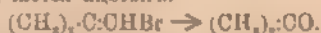
Изъ обоихъ этихъ примѣровъ видно, что при отщепленіи галогеноводорода отъ галогенопроизводнаго насыщеннаго углеводорода галогидъ и водородъ могутъ быть отняты отъ двухъ углеродныхъ атомовъ, связанныхъ непосредственно другъ съ другомъ.

Слѣдующіе примѣры поясняютъ ближе это общее правило.

Допустимъ, что отъ іодистаго пентила $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{I}$ отнять іодистый водородъ; на основаніи вышеприведеннаго правила получающійся при этомъ амиленъ C_5H_{10} имѣеть строеніе $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Оно и на самомъ дѣлѣ такъ, ибо, если къ этому амилену снова присоединить HI , то получится уже не іодистый пентиль, изъ котораго мы исходили, но іодопроединное $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{I}$, что можно доказать, замѣщая I гидроксилью OH и сравнивая полученный третичный алкоголь съ имѣющимъ такую же формулу третичнымъ алкоголемъ, который можетъ быть въ свою очередь полученъ синтезомъ, указаннымъ въ п. 111.

То же самое имѣло мѣсто и для другого іодистаго пентила $(\text{CH})_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I})$; отнятіе HI даетъ C^{II} ; присоединеніе HI къ этому продукту даетъ іодистый пентиль $(\text{CH})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, строеніе котораго можетъ быть доказано превращеніемъ въ алкоголь, который, судя по его окисленію въ кетонъ, долженъ быть вторичнымъ алкогolemъ.

Затѣмъ изъ изслѣдованій Бутлерова докзано, что отщепленія галогеноводорода не происходитъ въ галогиды и водородъ не могутъ отдѣляться отъ двухъ непосредственно связанныхъ между собою атомовъ углерода. Опы исходить при этомъ изъ изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{II}}\text{CH}_2$, къ которому были при соединены два атома брома $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{II}}\text{BrCH}_2\text{Br}$. Но да они отъ тѣхъ дибромистаго соединенія отняли HBr , то получился $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{II}}\text{CHBr}$ структура этого соединенія и въ по его реакціи окисленія, при чемъ получается ацетонъ:



Отъ этого бромистаго бутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{II}}\text{CHBr}$ никакъ не удалось отнять еще разъ HBr . И въ самомъ дѣлѣ это соединеніе не имѣетъ водорода у атома углерода, соединяго съ тѣмъ углеродомъ, къ присоединенъ Br .

128. Изъ всего вышеизложеннаго мы можемъ вывести заключеніе, что для ненасыщенныхъ углеродныхъ цѣпей возможны только три формулы строенія: 1) двѣ свободныхъ единицы сродства у двухъ непосредственно связанныхъ между собою углеродныхъ атомовъ: $\text{R}-\text{C}^{\text{II}}-\text{C}^{\text{II}}-\text{R}'$;

2) трехвалентные углеродные атомы, непосредственно связанные между собою: $\text{R}-\overset{\text{III}}{\text{C}}^{\text{II}}-\overset{\text{III}}{\text{C}}^{\text{II}}-\text{R}'$; 3) двойная связь между двумя углеродными атомами: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$.

По слѣдующимъ причинамъ двойной связи должно быть отдано преимущество. При допущеніи существованія трехвалентныхъ атомовъ углерода и атомовъ углерода съ свободными единицами сродства прежде всего является страннымъ, что эти атомы могутъ быть связаны не иначе, какъ непосредственно другъ съ другомъ, такъ какъ трудно понять, почему свободныя единицы сродства не могутъ существовать у углеродныхъ атомовъ, стоящихъ далеко другъ отъ друга; также непонятно, почему должны стоять рядомъ трехвалентные углеродные атомы. Во-вторыхъ, опыты показываютъ, что нѣтъ ненасыщенныхъ соединеній, въ которыхъ можно было бы допустить нечетное число свободныхъ связей или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ. За насыщенными углеводородами $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ по содержанию водорода слѣдуютъ C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д. Углеводородовъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ и т. д., въ которыхъ можно было бы допустить существованіе одного или трехъ свободныхъ единицъ сродства или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ не существуетъ попытки выдѣлать метиль $\text{C}^{\text{II}}\text{H}_3$ или этиль $\text{C}^{\text{II}}\text{H}_5$, и т. д. были совершенно неудачны. И дѣсь нельзя не видѣть оснований, говорящихъ противъ допущенія свободныхъ единицъ сродства или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ. При допущеніи двой-

ной связи оба факта получают совершенно естественное объяснение, так как тогда отщепление галогеноводорода должно происходить у соседних атомов углерода, непосредственно связанных между собой, и конечно тогда исключаются соединения типа C_2H_4 . Следовательно, из всех возможных допущений, сделанных в п. 127, только допущение двойной связи дает возможность учесть наблюдаемые факты. Поэтому нужно принять двойную связь.

Раз мы так, лишь допустить существование свободных единиц средства в углеродных цепях, совершили аналогично мы должны заключить, что и в других многократно связанных атомах, являясь в цепях, кисть роти в атомных и кистях также не может быть. Допущение существования свободных связей.

129. Допущение многократных связей катализаторов на одно затруднение в виде способности их реагировать присоединения, общей для всех этих тел. Уже много раз указывалось на то, что связи между атомами углерода трудно разрываются (40), здесь же мы видим, что двойная углеродная связь легко уничтожается при присоединении и переходит в простую. Но еще у нас есть открытие, что при окислении тела, имеющего двойную связь, углеродная цепь разрывается как раз на месте этой связи. Что касается последнего пункта, то ему найдено удовлетворительное объяснение. Нам же, во многих случаях удалось доказать, что при окислении тел с двойной углеродной связью расщепление углеродной цепи на месте двойной связи происходит не прямо, а сначала образуется продукт присоединения, при чем получается две группы OH:



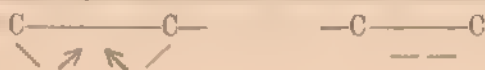
Этот промежуточный продукт во многих случаях удалось выделить.

Если только объяснение по данному в п. 49 общему правилу действовать данное в том же месте, т.е. оно уже началось, то расщепление углеродной цепи должно произойти по месту двойной связи. Следовательно, нужно найти еще только объяснение легкости реакции присоединения. Для объяснения этого нужно исходить из идиальных представлений о том, как осуществляется связь двух атомов.

Единицу средства нужно рассматривать как притяжение, оказываемое одним атомом на другой. Если атом имеет более одной единицы средства, то приходится допустить, что притяжения оказываемые им по различным направлениям, концентрируются на определенных точках его поверхности, приближенно так же как притяжение, оказыва-

емое магнитомъ, концентрируется на его обоимъ полюсахъ. Если атомъ углерода четырехвалентенъ, то на его поверхность должны существовать четыре такихъ точки „полюса“, лежащія по угламъ правильного тетраэдра (53). При простой связи два полюса различныхъ углеродныхъ атомовъ вследствие обоюднаго притяженія должны стремиться стать возможно ближе другъ къ другу.

Байеръ допускаетъ, что единицы строфта полныя способны перемещаться по поверхности углероднаго атома. Вслѣдствіе этого перемещенія получается нѣкоторое „напряженіе“, стремящееся привести единицы строфта въ ихъ первоначальное положеніе. Если, напротивъ, простая связь между двумя атомами углерода переходитъ въ двойную, то направленія единицы строфта должны испытать сильное перемѣщеніе



Получающееся при этомъ напряженіе обуславливаетъ непрочность двойной связи. Дальше будетъ показано, что при помощи „энергіи напряженія“ Байера можно объяснить многія важныя явленія.

Вышеприведенные выводы показываютъ, что двойная связь понимается просто какъ удвоенная простая, что ближе всего выражается названіемъ „двойная связь“.

II. Полиметиленовыя соединенія C_nH_{2n} .

(Циклическіе парафины).

130. Существуетъ рядъ углеводородовъ, называемыхъ съ олефинами C_nH_{2n} , отличающихся отъ послѣднихъ только тѣмъ, что они не обладаютъ (или по крайней мѣрѣ въ очень слабой степени) способностью къ реакціямъ присоединенія. По большей части это очень устойчивыя соединенія; пентаметилентъ C_5H_{10} , напротивъ, по своимъ свойствамъ на м-пентагъ C_5H_{12} ; реакціи ихъ полученія мы изучимъ позднѣе (270 272); они вынуждаютъ допустить въ этихъ соединеніяхъ кольцообразно замкнутую цѣпь углеродныхъ атомовъ.

III. Углеводороды C_nH_{2n-2} .

131. Для этихъ соединеній, содержащихъ водорода на четыре атома меньше, чѣмъ парафины, возможны различныя структурныя формулы. Прежде всего углеводороды могутъ имѣть эмпирическую формулу C_nH_{2n-2} тогда, когда въ нихъ частіцы существуютъ двѣ двойныя связи, напр.:



Затѣмъ тѣла съ такъ называемою тройною связью имѣютъ тотъ же эмпирический составъ, напримѣръ:



Причины на основаніи которыхъ принимаютъ тройную связь въѣсто свободныхъ единицъ строения, тѣ же самыя, что были уже приведены въ п. 128 противъ существованія свободныхъ единицъ строения у олефиновъ.

А Углеводороды съ тройною связью

Номенклатура.

132. Первый членъ C_2H_2 называется ацетиленомъ, второй C_3H_4 — пропиленомъ, остальные члены обозначаются по большинству какъ замѣненные ацетилены, напримѣръ: этилацетиленъ, C_4H_6 , бутилацетиленъ C_6H_{10} и т. д.

Образованіе.

1. При сухой перегонкѣ сложныхъ соединений отсюда существованіе ацетилена въ свѣтильномъ газѣ.

2. Потеря двухъ частицъ галогеноводорода въ соединений $\text{C}_n\text{H}_n\text{X}_2$ (X — галогенъ), заключаемыхъ присоединеніемъ галогеновъ къ олефинамъ:



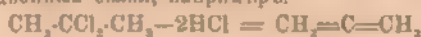
Легче всего эта реакція идетъ при нагрѣваніи съ спиртовымъ кали.

Присоединеніе галогена и последующее отщепленіе галогеноводорода представляетъ собою двойной способъ получения ненасыщенныхъ соединений. Допустимъ, что исходный матеріалъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Добавимъ брома отсюда получится $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{Br}_2$. Нагрѣваніе со спиртовымъ кали дастъ C_nH_{2n} ; присоединеніе брома $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$ и отщепленіе 2HBr дастъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Къ этому соединенію снова можно присоединить бромъ и т. д.

3. Отщепленъ 2HCl изъ соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{Cl}_2$, заключаемыхъ дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды и кетоны:



Въ то же время суммируя эти двѣ реакціи, можно получить въ X 2 способѣ что отщепленіе двойной связи можно достигнуть и иначе, именно такъ, что получится двойная связь, напримѣръ:

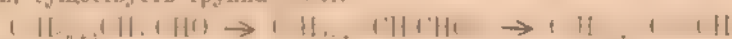


или

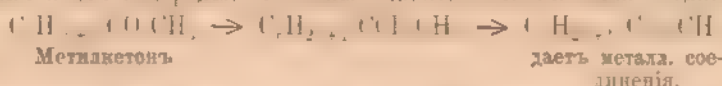


Но опытъ показываетъ, что это не всегда. Решить, какая формула подходит къ по числу атомовъ водорода можно только на основаніи изученія ихъ физическихъ продуктовъ при сжиганіи, а также при изученіи характерныхъ реакцій соединений, содержащихъ въ себѣ группу $\text{CH} = \text{CH}$ или

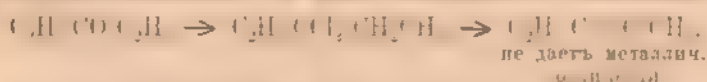
Некоторые из углеводородов, получаемых по вышеуказанному способу, проявляют очень своеобразное отношеніе къ аммиачнымъ растворамъ подкисленной мѣди или серебра, по которому они легко и резко могутъ распознаваться. Если пропустить аммиачный газъ въ такие растворы, то выделяются очень объемистыя массы, нерастворимыя въ аммиачныхъ растворахъ и въ водѣ. При этомъ путемъ амплы водорода получаются металлоорганически взрывчатые соединения. Соединенія мѣди желтыя или красныя, серебра бѣлыя. Какъ и самъ азотистый, такая же соединенія съ металлами всегда даютъ тѣ или видѣнныя помолотки, которые получены въ тѣхъ двигателяхъ водныхъ, которые получаютъ въ свою очередь изъ аммиачныхъ. Въ нихъ, по способу ихъ образованія, существуетъ группа—(CН):



Отсюда видно, что свойство давать металлоорганические соединения связано съ группой —(CН), водородъ указанной группы способенъ замѣняться металлами. Съ этимъ предположеніемъ согласуются и то обстоятельство, что только въ такихъ дватондъ производныхъ, которые получены изъ метилъ кетонъ аммиачно (C) двумя атомами (C), получаютъ металлоорганически взрывчатые соединения



Тогда какъ тѣ углеводороды, которые получаютъ аналогичнымъ путемъ изъ другихъ кетонъ, не даютъ соединенія съ металлами:



Измеренные углеводороды съ двумя двойными связями также металлоорганическихъ соединений не даютъ.

Различныя соли этой углеводороды редко могутъ быть выдѣлены изъ металлоорганическихъ соединений въ свободномъ состояніи. Глѣ самымъ мы получаемъ способъ, получить углеводороды (CН), также металлоорганические соединения въ чистомъ состояніи, и изолировать ихъ изъ смѣси съ другими газами.

Углеводороды этого ряда могутъ присоединять четыре атома галогеновъ или двѣ частицы галогеноводорода. Подъ дѣйствіемъ ртутныхъ солей они присоединяютъ также частицу воды и даютъ алдехиды или кетоны, напр.: $C_2H_5-C \equiv CH + H_2O = C_2H_5-CHO$

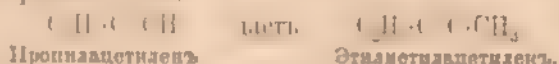


При этомъ сначала образуются сложныя ртутныя соединенія. Если, напримѣръ, пропускать ацетиленъ, C_2H_2 , въ растворъ смеси (HgCl₂), то

образуется осадок состава $\text{HgCl} \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при разложении соляной кислотой дает ацетонъ.

Углеводороды этого ряда могут конденсироваться. Часто конденсируются три молекулы, например ацетилен C_2H_2 въ бензолъ C_6H_6 , диметилацетиленъ C_4H_6 въ гексаметиленъ C_6H_{14} . У ацетилена конденсация выражается такъ: $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, а следовательно спиртов ацетиленомъ.

Замечательно и интересное явление происходитъ у C_2H_2 содержащихъ группу $\text{C}\equiv\text{CH}$, проходящихъ при гидратации ихъ съ азидо-ионами кали въ лаваннильхъ пробкахъ до высокой температуры. При этомъ происходитъ передвижение тройной связи:



Вероятно это явление поконится на присоединении съ последующимъ отщеплениемъ на другомъ мѣстѣ это передвижение въ разсматриваемомъ случаѣ доказывается тѣмъ, что пропилацетиленъ даётъ металлически соединенія, а получаемое изъ него называемое съ спиртовымъ кали тѣло даётъ, что и изучение изъ него тѣло при окислении даётъ пропеновую и уксусную кислоты. Тѣмъ самымъ опровергается положеніе тройной связи, потому что въ тѣхъ же причинахъ, что и въ случаѣ съ двойной связью (129) углеводородная связь распадается при окислении по мѣсту многократной связи. Поэтому тѣхъ должна быть приписана выше-приведенная формула этилметилацетилена.

Ацетиленъ, C_2H_2 .

133 Ацетиленъ безвѣстный ядовитый газъ съ отвратительнымъ запахомъ, довольно хорошо растворимъ въ водѣ, при 18 и 83 атмосферахъ давленія обращающійся въ жидкость. Онъ можетъ быть полученъ синтетически, если вольтову дугу, полученную между угольными электродами, помѣстить въ атмосферу водорода. При этомъ получается некоторое количество метана и слѣды этана. При помощи аммиачнаго раствора мѣди могутъ быть обнаружены ничтожные количества ацетилена въ смеси другихъ газовъ; при этомъ образуется красный осадокъ ацетилической мѣди; этой реакцией можно доказать, что ацетиленъ получается при неполномъ сгорании многихъ углеводородистыхъ соединений какъ эфиръ, метанъ, спиртъ и т. д. поэтому онъ находится и въ свѣтильномъ газѣ. Технически онъ получается разложениемъ карбида кальция CaC_2 а водою.

Самъ карбидъ-кальцидъ получается при сжигании негашеной извести CaO съ углемъ въ электрической печи. Получающійся при дѣйствіи угля на CaO кальцийъ соединяется при высокой температурѣ печи съ углемъ въ вышеназванное соединеніе. Въ чистомъ видѣ карбидъ кальція имѣетъ бѣлый цвѣтъ, но по большей части онъ загрязненъ примесями.

Ацетилен вследствие дешевизны и простоты его получения применяется для освещения, так как он (при вытекании из узкого отверстия) горит блестяще, яркой синеватой, желтоватой пламенем, но обширное применение его как осветительного материала, представляет некоторые затруднения. Он образует с медью взрывчатую ацетиленовую медь, почему медь и не может употребляться для аппаратов предназначенных для добычи его, с воздухом он образует смесь, обладающую большой взрывчатой силой, которая взрывается при соприкосновении с огнем. Для защиты горелки от смеси взрывчатого газа. Именно, ацетилен часто индустриальное освещение («Теор. Хим», п. 97) Поэтому предельно называли его ацетиленом с воздухом делают горелки давшие дуть от дутья, чистый для ацетиленового газа (сильно ацетиленовый с воздухом) может взорваться, если она содержит от 3 до 82% ацетилена, тогда как эти предельно для свечения для лежать между 5 и 28%. Ацетилен применяется также для фиксации сажи. Приготовление смеси с жидкого ацетилена, вследствие опасности взрыва, запрещено.

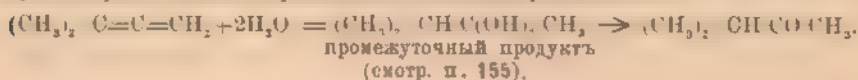
Получаемый из карбида кальция ацетилен часто содержит примеси сероводорода и фосфористого водорода от первого ацетиленовый очищают промыванием в воде, от второго — промыванием в водке раствором соляной кислоты. Важно именно освобождение от PH_3 , так как он обуславливает самовосгорание газа.

В. Углеводороды с двумя двойными связями.

134. Теоретически важный углеводород этого ряда, изопрен C_5H_8 получается сухой перегонкой каучука в виде жидкости, кипящей при 37° . Вследствие соединения двух или нескольких молекул он легко переходит в терпены $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ и т. д. Концентрированная соляная кислота превращает изопрен в массу, очень похожую на каучук (может быть даже тождественную с ним).

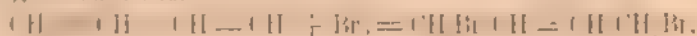
Структура изопрена $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$. Между прочим это видно из того что при присоединении 2HBr получается тот же самый дибромид, что и из диметилалена $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3 + 2\text{HBr}$, именно $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

В свою очередь диметилален получается следующим образом: диметилацетилен $(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_3)_2$ или изопропилакарбинол $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ (оба получают по п. 111) превращаются в родственные соединения и от полученных соединений отнимаются H_2 . При этом получается триметилацетилен $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$, так как, судя по обоим образованиям, в обоих родственных соединениях мы не можем допустить иного расположения двойных связей. При метилировании при соединении два атома брома, вследствие чего получается $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CBr} - \text{CBr} - \text{CH}_3$. При обработке этого соединения алкальным кали отнимаются 2HBr и образуется диметилацетилен $(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Изотопное образование конечно не исключает другого расположения двойных связей. Но кроме указанного структура диметилалена доказывается еще следующим: 1) при окислении он дает ацетон и уксусную группу $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO})$, 2) при обработке 50% ным раствором серной кислоты переходит в метилпропанолон.



Если въ органическихъ соединенияхъ заключается группа $\begin{matrix} \text{C} & & \text{C} \\ \text{---} & & \text{---} \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix}$

(сопряженная система Тиле) то они проявляютъ своеобразное отношение при присоединении двухъ одновалентныхъ атомовъ. Именно атомы эти присоединяются къ 1 и 4 атомамъ углерода, а между 2 и 3 образуется двойная связь:



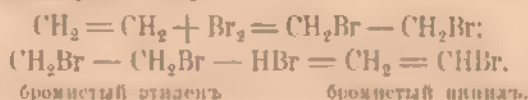
Ненасыщенные предѣльные галогидные соединения.

135 Такъ какъ ненасыщенные углеводороды представляютъ собою чрезвычайно индифферентныя вещества то свойства органическихъ соединений, которые можно было бы разсматривать какъ продукты замѣны въ насыщенныхъ углеводородахъ, принадлежатъ атомамъ или атомами группамъ, которые введены въ молекулу въ мѣсто водорода.

До сихъ поръ мы разсматривали только такія соединения, характерныя свойства которыхъ обуславливались присутствіемъ въ частицѣ одной единственной свободной группы атомовъ. Таковы группы были гидроксилы, карбонилы, многократно связанные углеродные атомы и т. д.

Вобщемъ можно сказать что эти характерныя группы при одновременномъ существованіи въ молекулѣ влиять другъ на друга. Это можетъ происходить въ различныя степенн, такъ это видно въ разсмотрѣнія различныхъ родовъ галогидныхъ соединений.

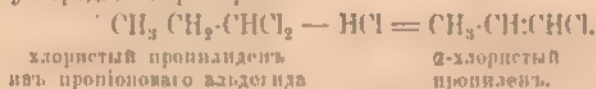
Главная особенность $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$ заключается въ присоединеніи галогидовъ къ углеводородамъ C_2H_2 и послѣдующемъ отношеніи одной молекулы галогидоводорода, напр.:



бромистый этиленъ

бромистый винилъ.

Затѣмъ отличеніемъ одной молекулы галогидоводорода, соединенийъ, въ которыхъ два галогидныхъ атома связаны съ однимъ и тѣмъ же атомомъ углерода, напримеръ:



хлористый пропиленъ
или пропионовая азидида

2-хлористый
пропиленъ.



хлористый ацеталь

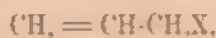
3-хлористый пропиленъ

Судя по способу образованія, у этихъ соединений атомъ галогена связанъ съ дважды связаннымъ углероднымъ атомомъ. Эти соединения, какъ и вообще соединения родоблаго рода, очень сильно отличаются по своимъ свойствамъ отъ такихъ соединений, галогены которыхъ связаны

съ углеродными атомами, имѣющими простую связь, т. е., другими словами, отъ галогенпроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ. Свойства этихъ послѣднихъ могутъ быть вообще выражены тѣмъ, что они способны къ реакциямъ двойного замѣщения (двойного обмена). Атомъ галогена можетъ быть замѣненъ гидроксилью, окислительной группой, кислотнымъ остаткомъ, амидной группой и т. д.

Этой способностью къ реакциямъ двойного замѣщения почти совершенно не обладаютъ тѣ соединения, галогенный атомъ которыхъ находится у атома углерода съ двойной связью. Съ такими веществами они не даютъ спирта, съ алкохолами — эфира вообще, отъ реакція идетъ, то всегда получается галогеноуглеводородъ и алкениды углеводороды C_2H_2 .

Однако есть одно соединение алкенидовъ, выходящее изъ α - и β -хлористыхъ производныхъ, хлористый ацетиленъ, галогенъ котораго такъ же легко вступаетъ въ реакцію двойного замѣщения, какъ и галогенъ насыщеннаго гидродрокарбона. Этотъ хлористый ацетиленъ получается действиемъ PCl_5 на соответствующую спирты, которые можно приготовить даннымъ ниже способомъ (157). Такъ какъ этотъ спиртъ, при соединеніи водородомъ, даетъ α -пропиловый алкохолъ, то это гидроксильная группа должна стоять у конечнаго атома углерода, какъ и галогенъ, занимающій ея мѣсто. Для галогенозамѣщенныхъ аллиловъ остается поэтому только формула строенія:



галлонный аллилъ

такъ какъ строеніе α - и β -хлористыхъ аллиловъ дано (см. выводъ изъ строенія альдегидовъ и кетонъ).

Галогены связаны въ атомъ солидарно съ углеродомъ, имѣющимъ простую связь и не смотря на то, что въ молекулахъ есть двойная связь, сохраняютъ свою нормальную функцию.

Такъ какъ на основаніи предположенія функции галогеннаго атома въ ненасыщенномъ соединеніи можетъ быть совершенно различна, то на основаніи этого по способности или неспособности этого соединения къ реакциямъ двойного замѣщения можно заключить присоединять ли галогенъ къ углеродному атому съ простой или съ двойной связью.

Изъ отдѣльныхъ частей важно упомянуть слѣдующее.

Хлористый винилъ $CH_2 = CHCl$, бромистый винилъ $CH_2 = CHBr$ и йодистый $CH_2 = CHI$ алкены съ эфирнымъ запахомъ, оба легко полимеризуются. Хлористый, бромистый и йодистый аллилы, точки кипѣнія 40° , 70° и 103° эти тѣла часто применяются при синтезахъ для введенія ненасыщенныхъ группъ, они обладаютъ своеобразнымъ горчичнымъ запахомъ.

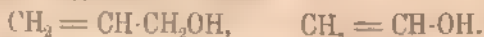
Затѣмъ заслуживаютъ вниманія соединенія пропаргила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, какъ галогенныя соединенія типа $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{X}$.

Структура этихъ соединеній указывается ихъ способностью къ образованию металлическихъ производныхъ (группа $-\text{CH}$) и способностью ихъ вступать въ реакціи двойного замѣщенія. Следовательно, галогенъ присоединенъ къ углеродному атому съ простой связью. Они получаютъ дѣйствию PCl_5 изъ пропаргильный спиртъ (138). Все это жидкости съ рѣзкимъ запахомъ.

Соединеніе $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ образуетъ гетерогенный комплексъ предположительно съ фторомъ, но не съ образцовой двойной молекулой ацетилена $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ атмоферными жидкостями. Соединеніе само газъ, незначительно растворимъ въ воде. Въ спиртобъ растворяется, диффундируетъ въ жидкое медное окисленіе и образуетъ запахомъ, напоминающимъ запахъ фосфора.

Непредѣльные спирты.

136 И здѣсь гидроксилъ можетъ быть связанъ съ углероднымъ атомомъ съ простой и двойной связью:



Соединенія послѣдняго типа извѣстно очень мало. Въ большинствѣ случаевъ тамъ, гдѣ можно было ожидать ихъ образование, получаютъ изомеры. Если, напримеръ, отъ гликоля $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ отнять воду, получится не

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ винильный спиртъ, а изомерный уксусный альдегидъ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$.

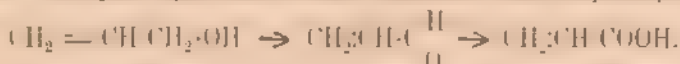
Далѣе, если обработать β -бромистый пропиленъ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2$ водоемъ при нагреваніи, то образуется не β -оксипропиленъ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$, а изомерный ацетонъ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Вообще наблюдается, что въ тѣхъ случаяхъ, когда можно было бы ожидать группировку атомовъ $\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-$ получается перегруппировка $\text{CH}-\text{C}(=\text{O})$. Этотъ результатъ наблюденія извѣстенъ подъ названіемъ „правила Эрленмейера“. Следовательно, тѣла, въ которыхъ гидроксилъ стоитъ у углероднаго атома съ двойной связью, неустойчивы, т. е. обладаютъ стремленіемъ переходить въ изомеры. Позже мы еще рассмотримъ нѣкоторые соединенія, въ которыхъ группа атомовъ $\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-$ устойчива.

Одно изъ пропаргильныхъ винила, т. е. тѣло, содержащее группу атомовъ $\text{CH}_2=\text{CH}-$, проявляющее сильное физическое дѣйствіе, — нервинъ — оно получается при гидролизѣ жидкихъ ферментативныхъ процессахъ. Строеніе этого соединенія, какъ это видно изъ его синтеза, $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \text{CH}=\text{CH}_2$. Именно, нервинъ получается изъ триметиламина и бромистаго этилена, которые соединя-

ют в бромистотриметиламмоний $(\text{CH}_3)_3\text{N} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. При действии на это соединение влажной окиси серебра происходит отщепление НВ из группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и одновременно связанный с азотом атом брома замещается гидроксильным, при этом получается триметиламмонийное строение, тождественное с первичным.

Аллиловый спирт. $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$.

137. Известно много непредельных спиртов, гидроксил которых стоит у ненасыщенного атома углерода, связанного Важнейшим из них аллиловый спирт. Получение его см. п. 157. Его строение можно вывести из хлористых соединений, получаемых действием PCl_5 на атомы алколей (135); это строение можно определить также и по результатам его сгорания. Немного аллиловый спирт можно перевести в альдегид окислить, который при дальнейшем окислении даст акриловую кислоту:



Аллиловый спирт

Акриловый альдегид

Акриловая кислота

Следовательно, аллиловый спирт должен содержать характерную для первичных спиртов группу $-\text{CH}_2\text{OH}$. Он жидок, при 50° затвердевает, кипит при $96,5^\circ$, обладает резким запахом и смешивается с водою во всех отношениях. Его удельный вес достигает 0,872 при 0° . Он присоединяет галогены и водород; в последнем случае получается пропиловый нормальный спирт.

Известны еще много соединений, содержащие группу аллила $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$. Упомянем еще о сербистывающем $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)_2\text{S}$ предельно жидком соединении, составляющем основную часть чесночного масла. Стертически он должен быть по учету близлежащих атомов серы атома углерода.

На примерах ненасыщенных галогидопронитовых и спиртов мы видели, что влияние двойной связи очень сильно, если она стоит в непосредственной близости к галогиду или гидроксилу и, напротив, гораздо меньше, если этого нет. Вообще существует правило, что для группы в одной молекуле сильнее всего влияют на ее свойства тогда, когда они находятся в непосредственной близости друг к другу.

Пропаргиловый спирт.

138. Из спиртов с двойной связью известен пропаргиловый спирт $\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$. Получается он следующим образом: трибромид $\text{CHBr}(\text{CHBr})(\text{CH}_2\text{Br})$ (153) делят при обработке йодом, кали $\text{CHBr}(\text{CHBr})(\text{CH}_2\text{Br})$ на 2 части действием водородсодержащего и по следующим обмыливанием получают $\text{CH} \equiv \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})$, так как только последний атом брома способен к реакции двойного замеще-

ния (135). Если это соединение снова смѣшать съ тѣмъ же кали, то еще разъ отщепляется HBr и получается пропарилловый спирт. О его строении можно судить съ одной стороны по этому способу образования, а съ другой по его свойствамъ: именно, онъ образуетъ металлическія соединения (группа CN) и можетъ въ то же время быть признанъ первичнымъ спиртомъ, по его реакціи окисленія при чемъ онъ даетъ кислоту съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода пропарилловую кислоту.



Пропарилловый спиртъ представляетъ собою жидкость съ неприятнымъ запахомъ, кипитъ при $114-115^\circ$ и растворяется въ водѣ. Его металлическія соединения вѣснаты. Удельный вѣсъ при $21^\circ = 0,963$.

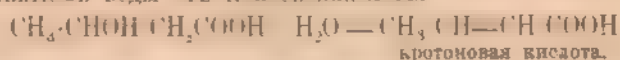
Одноосновныя непредѣльныя кислоты.

I Кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (рядъ олеиновой кислоты).

139 Кислоты ряда олеиновой кислоты получаютъ изъ предѣльныхъ кислотъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ тѣмъ же способомъ, какъ вообще ненасыщенные соединения изъ насыщенныхъ, т. е.

1) Замѣщеніемъ водороднаго атома въ предѣльной углеводородной группѣ предѣльной кислоты галогеномъ и послѣдующимъ отщепленіемъ галогеноводорода.

2) Отнятіемъ воды отъ монооксикислоты.



Изъ непредѣльныхъ соединений онѣ получаютъ окисленіемъ непредѣльныхъ спиртовъ и альдегидовъ, а также дѣйствіемъ на непредѣльныя галогенныя соединения (напримѣръ, йодистый аллилъ) щавкѣстымъ калиемъ и обмыливаніемъ полученнаго нитрила.

Номенклатура.

140 Большинство членовъ имѣютъ особенныя названія, происходящія отъ названій тѣхъ веществъ, изъ которыхъ кислоты эти были впервые получены, нѣкоторые изъ среднихъ членовъ называются по числу содержащихся въ нихъ атомовъ углерода.

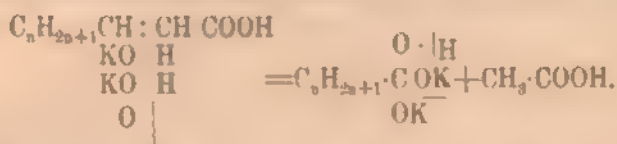
Первый членъ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ носитъ названіе акриловой кислоты; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ кротоновая кислота; $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ангеликовая и тиглиновая кислоты; $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ундециленовая; $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$ олеиновая; $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ —аруковая.

Общія свойства.

141. Кислоты этого ряда, какъ и вообще вещества съ двойной связью, способны къ реакціямъ присоединенія. Это „болѣе сильныя“ кислоты,

чѣмъ соответствующіе члены насыщеннаго ряда. Постоянная K (93) для пропионовой кислоты ($C_3H_5O_2 = 0,00134$), для акриловой ($C_3H_3O_2 = 0,00156$), для масляной ($C_4H_7O_2 = 0,00149$), для crotoновой ($C_4H_5O_2 = 0,00204$) и т. д.

Бодѣ легкая окисляемость этихъ кислотъ въ сравненіи съ предѣльными имѣетъ причинную двойную связь (126). При окисленіи молекула расщепляется и получаются двѣ предѣльные кислоты въ результатѣ окисленія и здѣсь, следовательно, мы имѣемъ средство для опредѣленія мѣста двойной связи. Расщепленіе молекулы съ образованіемъ предѣльныхъ жирныхъ кислотъ происходитъ и при сжиганіи съ бѣлымъ каліемъ воздуха.



Прежде пользовались этимъ средствомъ для опредѣленія мѣста двойной связи, предполагая, что расщепляемыя кислоты происходятъ на прежнемъ мѣстѣ этой связи. Поднѣе узнали, что этого нѣтъ, что напротивъ гораздо чаще подѣ дѣйствіемъ расплавленнаго кали и даже кипящаго натрѣваго раствора происходитъ передвиженіе двойной связи по направленію къ карбоксильной группѣ.

Вообще сплавленіе съ бѣдымъ кали совершенно не можетъ служить способомъ для опредѣленія строения.

Акриловая кислота, $CH_2=CH \cdot COOH$.

142. Эта кислота была получена изъ β -пропионовой кислоты $C_3H_7(COOH)$ отщепленіемъ HJ и окисленіемъ аллиловаго спирта (137). Она представляетъ собою жидкость съ рѣзкимъ запахомъ, точка кипѣнія 140° . Водородомъ in statu nascenti ее можно восстановить въ пропионовую кислоту.

Кротоновая кислота, $C_4H_5O_2$.

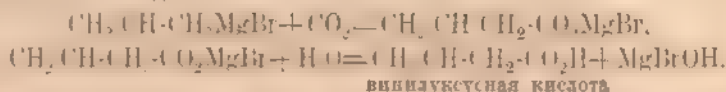
143. Извѣстно нѣсколько кислотъ съ формулою $C_4H_5O_2$. По теоріи структуры возможны слѣдующія:



Въ дѣйствительности же извѣстны пять изомеровъ кислотъ $C_4H_5O_2$.

Кислота 1, винилуксусная кислота получена синтетически дѣйствіемъ углекислоты на бромистое производное магнѣваго соединенія аллила

(Allylmagnesiumbromid) и разложением полученного первичного продукта подкисленной водой:



Для образования можно было бы ожидать при действии йодистого аллила на цинкистый калий и последующем обмыливанием полученного нитрила:



В действительности же этим путем получается кислота 2, твердая кротоновая кислота (темпл. плавления 71° кипения = 180°), потому что при осторожном окислении хамелезовым она дает плавящую кислоту $\text{HO}-\text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ следовательно во время выпаривания идет процесс двойной связи, перемещается (141).

Изокротоновая кислота (темпл. кипения 172°) должна также соответствовать формуле 2, потому что она так же, как и твердая кротоновая кислота может быть восстановлена в *n*-масляную кислоту, она же выходит, что она тоже имеет нормальную углеродную цепь, а с другой стороны она также при осторожном окислении дает плавящую кислоту.

Следовательно, обыкновенных формул не хватает, чтобы выразить отношения изомерии между этими кислотами. Это должно быть сделано совершенно по другому, как мы это увидим позже (170).

Наконец, кислота с формулой 3 получается из бромомасляной кислоты при отщеплении HBr :



она называется *метакриловой* кислотой (3) кислота 4, триметиленкарбоновой, см. п. 270

Олеиновая кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

144 Эта кислоту можно получить обмыливанием маслом и жирных жиров. Для отделения от предельных кислот, стеариновой и пальмитиновой, которая при этом тоже выделяется из жиров, все кислоты превращают в свинцовые соли, в которые одна только олеиновая соль, олеиновой кислоты растворима в эфире. Из свинцовой соли олеиновая кислота выделяется кислотами.

Олеиновая кислота плавится при 14° не имеет запаха, при обыкновенной температурѣ похожа по виду на масло, легко окисляется на воздухе при обыкновенном давлении не перегоняется без разложения, но перегоняется при сильно уменьшенном давлении.

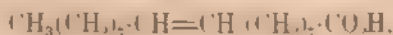
Олеиновая кислота имеет нормальную углеродную цепь, так как при восстановлении переходит в стеариновую кислоту.

Нормальное строение стеариновой кислоты Крафт доказал тем, что он постепенно переводил ее из кислоты все с меньшими и меньшими содержанием атомов углерода в цепички. Делал он это следующим образом. Стеариловый барий висит в устойчивом барием подвергается сухой дегрегации в разжиженном состоянии. При этом получается кетон $C_{17}H_{35}(CO)CH_3$



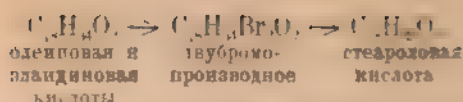
При окислении этого кетона получается уксусная кислота и кислота $C_{16}H_{32}O_2$. Отсюда следует, что кетон имеет в своей цепи 16 атомов углерода. Карбоксильной группой тут CH_2 , следовательно, должен иметь формулу $C_{16}H_{33}(CH_2CO)CH_3$, так как только в этом случае при окислении может получиться кислота с семнадцатью атомами углерода. Эта кислота $C_{17}H_{34}O_2$ (маргаритовая кислота) так или иначе способна может быть превращена в кетон $C_{16}H_{33}(CO)CH_3$, при окислении которого получается кислота $C_{16}H_{32}O_2$. Следовательно, кислота $C_{17}H_{34}O_2$ должна иметь строение $C_{16}H_{33}(CH_2CO)CH_3$ и вследствие этого кислота $C_{18}H_{36}O_2$ строение $C_{17}H_{35}(CH_2CO)CH_3$. Кислота $C_{18}H_{36}O_2$ снова переводится в кетон и тем же процессом разложения продолжается до тех пор, пока таким образом не доидут до кислоты, из системы которой известно, что ее углеродная цепь нормальна, именно, до каприновой кислоты, $C_{10}H_{20}O_2$.

Присутствие двойной связи в олеиновой кислоте доказывается при соединении брома и окислением хматеона в содовом растворе. Связь эта находится в средней частицы, так как формула строения олеиновой кислоты:



что видно из того, что при осторожном окислении из нее получают пеларгоновую $C_{17}H_{32}O_2$ и аетановую $CO_2HCH=CHCO_2H$. Совершенно своеобразное превращение испытывает олеиновая кислота при действии даже самых малых количеств азотистой кислоты, именно, по истечении некоторого времени она делается совершенно твердой, переходя в полимерную форму, элаидиновую кислоту. Этот процесс называют элаидиновой реакцией. Лучше всего она идет при пропускании в олеиновую кислоту красных паров, развивающихся при нагревании азотной кислоты с бромом мышьяком (смесь NO_2 и NO). Реакция идет и при прибавлении азотной кислоты удельного веса 1,25. Такое же превращение испытывает и пальмостеариновая кислота. В ряду жирковых кислот $C_{22}H_{44}O_2$, которая под действием ничтожных количеств азотистой кислоты переходит в полимерную бразелидиновую кислоту.

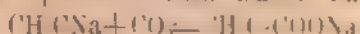
Элаидиновая кислота имеет то же самое строение, что и олеиновая кислота: именно, двойная связь находится на одном и том же месте молекулы, поэтому обе кислоты легко присоединяют бром и при последующем отщеплении двух частиц HBr дают ту же кислоту $C_{22}H_{44}O_2$, стеароловую кислоту:



Они могут быть также присоединены 1 частицы к каждой из них присоединены в одну и ту же оксистеариновую кислоту. Это происходит при действии крйкой сьрной кислоты. Изомерия олеиновой и элаидиновой кислот (так же как эруковой и брассидиновой) аналогична, следовательно и изомерии обеих кротоновых кислот (143).

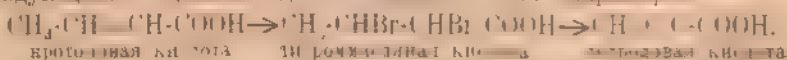
II. Кислоты $C_nH_{2n-1}O_2$ (ряд пропйоловой кислоты).

145. Кислоты данного состава могут имть или одну тройную или две двойных связи в молекуле. Глы первого рода получают при действии углекислоты на натриевыя соединения ацетиленовых углеводородов. Следовательно пропйоловая кислота

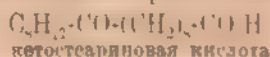


Образовавшаяся такимъ образомъ кислота имть тройную связь у α -атома углерода. Кислоты этого рода очень легко расщепляются на ацетиленовые углеводороды и CO_2 ; именно это происходит съ пхъ серебрными солями.

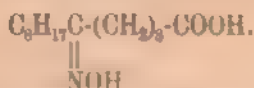
Общй способъ получения кислотъ съ тройной связью состоитъ въ присоединеніи двухъ атомовъ брома къ кислотамъ съ двойной связью и последующемъ отщепленіи двухъ молекулъ HBr , напримѣръ



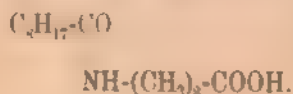
Соединения съ тройной углеродной связью обладаютъ свойствомъ присоединять при действии концентрированной сьрной кислоты воду, при чемъ получаютъ кетоны $C \equiv C$ даетъ $CH_3 \cdot CO$. Стеароловая (144) кислота даетъ при этомъ кетостеариновую кислоту

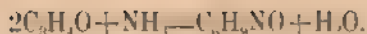


Действиемъ гидроксиламина на кетостеариновую кислоту получаютъ ея оксимъ:



При обработкѣ концентрированной сьрной кислотой этотъ оксимъ претерпѣваетъ перегруппировку Бекмана (112), вследствие чего наряду съ другими продуктами получается замѣщенный кетонный амидъ:



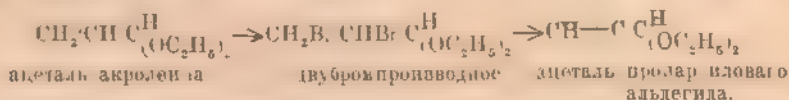


Акролеинаммиакъ представляетъ собою аморфную, основную массу, легко растворимую въ водѣ и своимъ отношенемъ къ ней и вышнимъ видомъ напоминающую клей.

Акролеинъ соединяется не съ одной, какъ предѣльные альдегиды, а съ двумя молекулами кислаго сѣрнисто-кислаго натрия. Изъ этого соединенія онъ не можетъ быть снова выдѣленъ кислотами, такъ какъ при этомъ отщепляется только одна частица $NaHSO_4$. Поэтому приходится допустить, что другая частица присоединяется по мѣсту двойной связи.

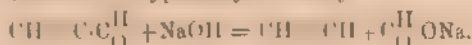
148 Кротоновый альдегидъ $CH_3CH=CHCHO$ получаютъ изъ альдола, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHO$ (115), отщепленемъ воды, которое происходитъ уже при нагреваніи до 140° . Кротоновый альдегидъ—жидкость, кипящая при $104-105^\circ$, превращающаяся при окисленіи окисью серебра въ твердую кротоновую кислоту. Изъ последней мы и выводимъ вышеприведенную структуру.

Пропаргидовый альдегидъ $CH \equiv CCHO$ получается при присоединеніи двухъ атомовъ брома къ ацеталью акролеина и последующимъ отщепленемъ двухъ частицъ HBr изъ полученнаго продукта присоединеніи помощью ѣдкого кали:

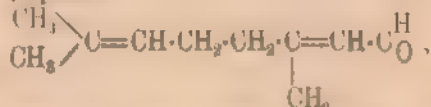


Самый альдегидъ получается нагреваніемъ послѣдняго соединенія съ разведенной сѣрной кислотой, онъ представляетъ собою жидкость, кипящую при $59-61^\circ$, которая такъ же сильно раздражаетъ слизистыя оболочки, какъ и акролеинъ.

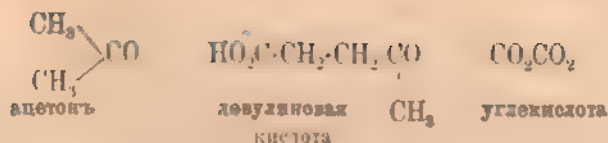
Замѣчательно его отношеніе къ ѣдкимъ щелочамъ, именно, послѣднія расщепляютъ его на ацетиленъ и муравьиную кислоту:



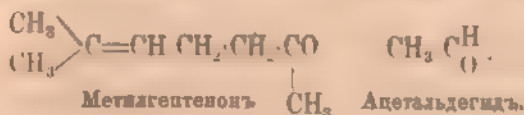
149. Важный непредѣльный альдегидъ представляетъ собою цитраль $C_{10}H_{16}O$, обладающій приятнымъ запахомъ. Находится въ эфирныхъ маслахъ многихъ растений, напр. лимонной травы, лимоновъ и т. д. и обуславливаетъ ихъ запахъ. При обыкновенной температурѣ жидокъ и кипитъ при $110-112^\circ$ подъ давлениемъ въ 12 миллим. Альдегидная природа цитраля проявляется въ томъ, что при востановленіи онъ даетъ спиртъ (гераніолъ), а при окисленіи кислоту (гераніивая кислота). Структура цитраля:



такъ какъ при его окисленіи получаютъ ацетонъ, левулиновая кислота (246) и углекислота; при этомъ молекула расщепляется по мѣстамъ двойныхъ связей:

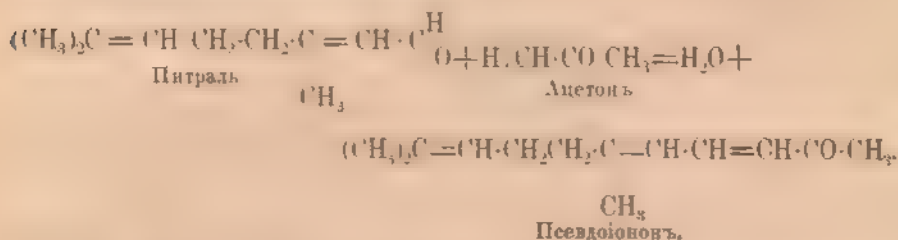


Затѣмъ, при кипяченіи съ растворомъ поташа, присоединяя частицу воды, онъ распадается на метилгептенонъ и уксусный альдегидъ:

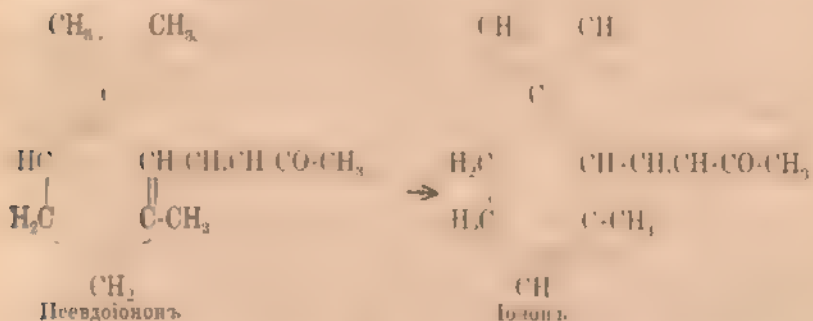


Чтобы метилгептенонъ при окисленіи также распадается на ацетонъ и те нулиновую кислоту, на основании чего мы и устанавливаемъ его структуру. Она можетъ быть доказана и синтезомъ.

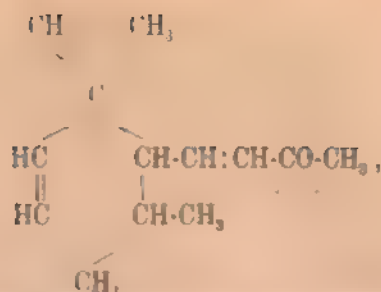
Если цитраль обработать ацетономъ и баритомъ, то получается продуктъ конденсации, псевдоіононъ:



При кипяченіи съ разведенной серной кислотой онъ перегруппировывается въ іононъ:



структура котораго можетъ быть установлена его разложеніемъ. Іононъ получается фабричнымъ способомъ, какъ прекрасные духи, обладающіе запахомъ фиалокъ, и близокъ по своему строенію къ натуральному ароматическому веществу фиалокъ, ирону. Именнo, иронъ имѣетъ строеніе



которое отличается от иона положеніемъ двойной связи въ шести-угольномъ кольцѣ.

Многогалогидныя соединенія.

1. Многогалогидныя соединенія метана.

150. Галогидныя соединенія, полученныя замѣщеніемъ *одного* водороднаго атома въ предѣльныхъ углеводородахъ галогидомъ, были описаны въ п. 58. Теперь мы рассмотримъ соединенія, полученныя замѣщеніемъ *нѣсколькихъ* атомовъ водорода.

Въ метанѣ всѣ четыре атома водорода могутъ быть замѣщены при непосредственномъ воздѣйствіи хлора или брома подѣ влияніемъ солнечнаго свѣта. Іодъ не дѣйствуетъ на метанъ (и вообще на углеводороды C_nH_{n+2}); фторъ реагируетъ очень бурно, производя сразу полное замѣщеніе.

Однако для полученія на практикѣ соединеній типа CH_3X , CH_2X_2 и CHX_3 идутъ не этимъ путемъ. Обыкновенно исходнымъ матеріаломъ служатъ три галогидопроизводныя, которыя можно легко получить другимъ способомъ; съ одной стороны эти соединенія при дальнѣйшемъ хлорированіи или бромированіи легко переходятъ въ тетрахлористыя или тетрабромистыя соединенія, а съ другой—при восстановленіи переводятся въ дигалогидопроизводныя метана. Соединенія CHX_3 имѣютъ широкое примѣненіе, какъ врачебныя средства и поэтому приготавливаются въ большихъ количествахъ.

Хлороформъ, CHCl_3 .

151. Хлороформъ получается перегонкой этиловаго спирта съ хлорной известью. Предполагаютъ, что одновременно хлорирующее и окисляющее дѣйствіе послѣдней превращаетъ спиртъ въ альдегидъ, который затѣмъ переходитъ въ трихлоральдегидъ (CCl_3CHO (хлораль). Это соединеніе щелочамъ, въ данномъ случаѣ содержащейся въ хлорной известкѣ щелочной известью, расщепляется на хлороформъ и муравьиную кислоту.

(См. п. 214).

Хлороформъ представляет собою жидкость, затвердѣвающую при 70° и кипящую при 461° , удѣльнаго вѣса 1.498 при 15° . Онъ обладаетъ своеобразнымъ запахомъ, сладковатъ на вкусъ и мало растворимъ въ водѣ. Вдыханіе паровъ его производитъ потерю сознанія, почему онъ и применяется для усыпленія при хирургическихъ операціяхъ.

Усыпленіе это не очень безопасно. Несмотря на большую опытность, приобритенную при примѣненіи хлороформа въ этой дѣлѣ, все же время отъ времени бывають смертельные случаи. Поэтому снова обращаются къ эфиру, какъ средству усыпленія, такъ какъ, въ сущности, какъ кажется, меньше опасенъ и примѣненіе его не вызываетъ такихъ тяжелыхъ послѣдствій, какъ опистогнотъ, острая боль (*Нерве-перев.*), какъ примѣненіе хлороформа.

Хлороформъ довольно нестойкое соединеніе. Подъ дѣйствіемъ воздуха и свѣта онъ переходитъ въ хлоръ, соляную кислоту и хлористый углеродъ (CCl_2). Последняя получается также и при сгораніи паровъ хлороформа. Прибавленіе небольшого количества спирта (C_2H_5) и сохраненіе въ темнотѣ уменьшаютъ разложеніе. Сохраняющее дѣйствіе спирта должно быть по всей вѣроятности приписано тому обстоятельству, что спиртъ сейчасъ же соединяется съ продуктами разложенія хлороформа и тѣмъ самымъ мѣшаетъ имъ производить каталитическія ускоряющее дѣйствіе на процессъ разложенія. Атомы галогеновъ хлороформа способны вступать въ реакціи двойного замѣненія: съ алкоholesмъ натрія получается напримѣръ этиловый эфиръ ортомуравьиной кислоты



Сама муравьиная кислота можетъ быть получена изъ хлороформа дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей, предполагають, что при этомъ получается неизвѣстная сама по себѣ ортомуравьиная кислота, какъ промежуточный продуктъ. При примѣненіи 40-процентнаго воднаго раствора ѣдкаго кали выделяется окисъ углерода, можетъ быть при этомъ, какъ промежуточный продуктъ, выделяется несвободный CCl_2 , хлорметиленъ.

При нагреваніи аммиака и небольшого количества спиртового кали съ хлороформомъ три атома хлора изъ послѣднемъ замѣщаются атомомъ и получается триэтильный калий. Образование изонитриловъ изъ хлороформа, спиртового кали и первичныхъ аминовъ было уже описано въ п. 84.

При обработкѣ хлороформа азотной кислотой его водородный атомъ замѣняется нитро-группой получается CCl_2NO_2 , хлоринитрилъ, строеніе котораго можно установить по тому, что при восстановленіи даетъ таковыя образцы нитриловъ. Хлоринитрилъ представляет собою жидкость съ чрезвычайно ѣдкимъ запахомъ. Обыкновенно его смѣшаютъ сернистой и хлорноватой кислотой съ хлорной известью.

Хлористый метиленъ (CH_2Cl_2) получается изъ хлороформа восстановленіемъ его цинкомъ съ соляной кислотой въ спиртовомъ растворѣ. Это жидкость, кипящая при 40° съ удѣльнымъ вѣсомъ 1.337.

Тетрахлорметанъ (CCl_4), называемый обыкновенно четыреххлористымъ углеродомъ, получается при дѣйствіи хлора на хлороформъ, или троехлорный угле

родь. Точка кипения, кипит при 76° , удельный вес 1,501 при 20° . При нагревании с большим количеством воды до 250° образуется HCl и Cl_2 .

Отсюда видно, что все эти соединения обладают высокими удельными весами. У аналогичных пропаводных брома и йода он еще выше.

Бром-форм CHBr_3 получается аналогично хлороформу. Точка плавления $+7,8^{\circ}$, кипит при 151° , удельный вес 2,904 при 15° . Применяется в терапии.

Йодоформъ, CHI_3 .

152. Это важное вещество получается тоже из спирта при обработке последнего йодом и KOH или K_2CO_3 . Промежуточный продукт $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}$, который соответствовал бы промежуточному продукту при получении хлороформа, никогда не могъ быть выдѣленъ.

Очень часто для получения йодоформа (какъ и хлороформа, исходнымъ матеріаломъ берутъ не спиртъ, а бо-ѣе дешевый ацетонъ).

Въ настоящее время йодоформъ получается также и электролитическимъ путемъ. Для этого готовится водный растворъ, содержащій въ 400 куб. сант. 90 гр. KI , 20 гр. соды и 80 куб. сант. спирта. Температура во время электролиза держится при 60—65°. При электролизѣ того раствора на анодѣ выдѣляется свободный йодъ, такъ что въ растворѣ мы имѣемъ йодъ, спиртъ и K_2CO_3 , что и требуется для образования йодоформа. По этому способу около 80% содержащагося въ известномъ количествѣ йода идетъ на образование йодоформа. Остаточный йодъ остается въ видѣ йодноватокислаго кали. Образование йодноватокислаго кали можно сильно ограничить, обертывая катодъ на которомъ выдѣляется йодъ, пергаментной бумагой и тѣмъ самымъ препятствуя йоду кати вступать въ реакцію съ освобождающимся на анодѣ йодомъ.

Йодоформъ — твердое тѣло. Онъ образуетъ лимонно-желтые листочки кристаллы гексагональной системы, обладаетъ своеобразнымъ „шафраннымъ“ запахомъ, очень легко возгоняется и плавится при 119° .

Вследствие этихъ характерныхъ свойствъ реакція образования йодоформа применяется для открытія въ данныхъ растворахъ спирта. Но при этомъ нужно помнить, что и некоторые другія вещества даютъ при этихъ условіяхъ йодоформъ, напр. альдегиды, ацетоны, вообще вещества, содержащія группу $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}$, соединенную съ кистородомъ. При йодоформовой реакціи къ испытуемой жидкости сначала прибавляютъ йода, а затѣмъ раствора йоднаго кали до исчезновенія окраски отъ йода. Если въ испытуемой жидкости много спирта, то сейчасъ же получается желтый осадокъ йодоформа; если же спирта мало, то осадокъ выпадаетъ только по истеченіи нѣкотораго времени. При помощи этой реакціи можно доказать присутствіе спирта въ дождевой и колодезной водѣ. Но содержащійся въ ней спиртъ долженъ быть сначала возможно сильно сконцентрированъ при помощи многократной фракціонной перегонки, при чемъ каждый разъ собирается первая порція погона.

Иодоформъ приѣмлетсѣ, какъ антисептическое средство при пораненіяхъ. Замѣчательно, что иодоформъ самъ по себѣ не убиваетъ бактерий ю его дѣйствіе на микроорганизмы обусловливается разложеніемъ его, проходящимъ подъ вліяніемъ выдѣленій изъ раны теплоты тѣла.

Годистый метиленъ получается возстановленіемъ іодоформа при помощи іодистаго водорода и фосфора (для новаго образованія HJ).

Это бесцвѣтная жидкость съ высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ, именно 3,292 при 18° .

II. Галоидныя производныя гомологовъ метана.

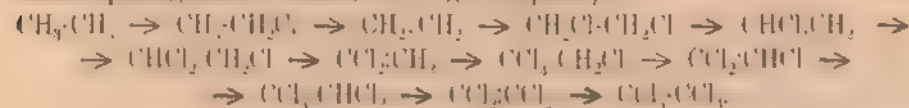
153. Здѣсь мы можемъ предвидѣть безчисленное количество изомеровъ. Если, напримѣръ, въ нормальномъ пентанѣ три атома водорода замѣщены хлоромъ, то это замѣщеніе могло бы быть или въ одной изъ метильныхъ группъ, или два атома хлора могли бы замѣщать водородъ одной метиленовой группы, а третій какой-нибудь другой атомъ водорода въ молекулу; затѣмъ въ три атома хлора могли бы быть связаны съ тремя различными углеродными атомами и т. д.

Для многихъ принадлежащихъ къ этому разряду галоидопродуктовъ способы приготовленія уже даны, такъ, соединения типа $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\cdot\text{CNH}_2$ получаютъ дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды, типа $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\cdot\text{CX}_2\cdot\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ получаютъ дѣйствіемъ PCl_5 на кетоны. Соединенія, въ которыхъ два атома галоида связаны съ двумя соедѣнными атомами углерода получаютъ присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ C_nH_n ; такія же соединенія съ четырьмя атомами галоида, присоединенными попарно къ двумъ соедѣненнымъ атомамъ углерода, получаютъ изъ углеводородовъ съ тройной связью; наконецъ галоидопродукты типа



получаютъ присоединеніемъ галоидовъ къ углеводородамъ $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_4$, обладающимъ двумя двойными связями, и т. д.

Галоидныя соединенія съ большимъ содержаніемъ галоидовъ можно получить, исходя изъ насыщенныхъ углеводородовъ (сначала къ нимъ вытѣняется одинъ атомъ водорода галоидомъ, а затѣмъ помощью спиртоваго кали отщепляется HX къ полученному такимъ образомъ углеводороду C_nH_n присоединяютъ два атома галоида, снова отщепляютъ HX , снова присоединяютъ галоидъ и т. д., напримѣръ:



Другой общій способъ получения многобромистыхъ соединений, открытый Мейеромъ, основанъ на прямомъ дѣйствіи брома на углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ въ присутствіи небольшого количества бромистаго желѣза или еще проще кусочка желѣзной проволоки

Замѣщеніе бромомъ протекаетъ по атому способу такъ, что каждый атомъ углерода нормальной цѣпи присоединяетъ только одинъ атомъ брома. Изъ *n*-пропана, напримѣръ, получается $(\text{H}_2\text{Br}(\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}))_n$. Эта же формула, вѣдѣствие тождества этого соединения съ бромпроизводной бромалланта $(\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CHBr}))_n$, трибромгидриномъ, должна быть приписана и этому послѣднему.

Если въ углеводородѣ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ замѣнены уже многие атомы водорода хлоромъ или бромомъ, то становится невозможнымъ произвести дальнейшее замѣщеніе водорода галоидомъ посредствомъ прямого дѣйствія галоида. Такъ, на пентахлорэтанѣ хлоръ уже не дѣйствуетъ, но реакція идетъ легко, если сюда же прибавить немного хлористаго алюминія. Послѣдній сначала отщепляетъ галоидоводородъ, пентахлорэтанъ даетъ съ AlCl_3 тетрачлорэтиленъ и къ полученному соединенію съ двойной связью происходитъ присоединеніе галоида, при чемъ въ данномъ случаѣ получается гексахлорэтанъ.

154 Соединенія, въ которыхъ галоидъ соединенъ съ однимъ крайнимъ атомомъ углерода, обозначаются вставленной впереди буквой ω ; въ остальныхъ соединеніяхъ конечный атомъ углерода обозначается α , β и т. д., напримѣръ— $(\text{H}_2\text{Br}(\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}))_n$ — ω - ω' -дибромпропанъ; $(\text{H}_2\cdot\text{CHBr}(\text{CH}_2\text{Br}))_n$ — ω - α -дибромпропанъ.

Изъ многочисленныхъ соединеній этой группы нѣкоторыя должны быть разсмотрѣны ближе.

Бромистый этиленъ часто примѣняется при синтезахъ, атакъ служить растворителемъ. Его получаютъ пропускаемъ струи этилена въ бромъ, который во избѣжаніе потери брома, покрывъ сверху слоемъ воды. Этиленъ соединяется съ бромомъ очень легко. Громистый этиленъ представляетъ собою безвѣстную жидкость съ пріятнымъ запахомъ. При $+8^\circ$ это—твердое тѣло, кипитъ при 181° , удѣльный вѣсъ при 15° равенъ 2,180.

Хлористый этиленъ $(\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_n$ имѣетъ такое же названіе масла оладискиа въ химиковъ, потому что онъ имѣлъ получить въ концѣ восемнадцатаго столѣтія Дейманомъ Бонтомъ, Плато ванъ Трутвенкомъ (P. et G. van T. Rutvenk) и Лауверелбаргомъ (Lauverelbargh) (франц. *essence de chlorure d'éthylene*) и хлора. Онъ представляетъ собою жидкость съ точкою кипѣнія $84,9^\circ$ и съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,24 при 0° .

Гексахлорэтанъ (шестихлористый этанъ) C_2Cl_6 получается прямымъ соединеніемъ этана съ хлоромъ при сильной вольтовой дугѣ, получаемой между угольными электродами въ атмосферѣ хлора.

Бромистый триметиленъ $(\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}))_n$ (ω - ω' -дибромпропанъ). Это соединеніе, примѣняемое въ нѣкоторыхъ случаяхъ при синтезахъ, получается присоединеніемъ HBr къ бромистому этилену $(\text{H}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br})$. На основаніи этого способа полученія ему можно было бы приписать формулу $(\text{H}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br})_n$. Тогда онъ долженъ былъ бы быть тождественнымъ съ продуктомъ присоединенія брома къ пропену $(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3))_n$. Но такъ какъ въ действительности этого нѣтъ, то ему и даютъ вышеприведенную формулу строенія. Бромистый триметиленъ—жидкость, кипитъ при 165° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,974 при 17° .

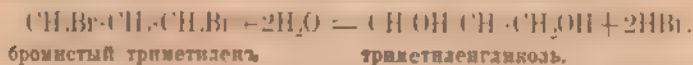
III. Многоатомные спирты.

155 При замещении нескольких атомов водорода в насыщенном углеводороде гидроксильными группами возможны два случая. Или несколько гидроксильных групп присоединяются к одному атому углерода, или же каждая гидроксильная группа связывается с отдельным атомом углерода. Мы должны ожидать, что соединения первого рода получатся при обмене галогенов в соединениях $R \cdot CHX_2$, RCX_3 , $R(CX_2)R'$ на гидроксильный. Но если попытаться получить многоатомные спирты этим путем, действуя на такие галогенпроизводные сначала уксуснокислым серебром и обмыливая полученные продукты (126), то, хотя уксуснокислые производные, как $R \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{O}C_2H_5 \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$, получаются легко и представляют устойчивые соединения, мы все же при их обмыливании получим не спирты $R \cdot CH(OH)_2$, а альдегиды, так как при атомном проходе происходит отщепление молекулы воды. Зато, если соединения формулы RCX_3 обработать алкоголем натрия, то получатся ортоэфиры кислот $R \cdot C(OC_2H_5)_2$; но при их обмыливании получаются не $R \cdot C(OH)_2$, а вследствие отщепления воды — соответствующие кислоты. Эфиры двухатомных соединений, как $CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{O}C_2H_5 \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$, известны: это — ацетали (113). Но при обмыливании их получается не $R \cdot CH(OH)_2$, а альдегиды. Отсюда следует, что соединения, имеющие больше одной гидроксильной группы у одного и того же углеродного атома, неустойчивы. Однако дальше мы увидим, что иногда такие соединения могут быть получены.

Соединений, имеющих несколько гидроксильных групп, но по одной у каждого углеродного атома, известно много. Некоторые из них будут здесь описаны подробнее.

1 Гликоли (двухатомные спирты).

156. Эти соединения получают аналогично одноатомным спиртам или соответствующих галогенпроизводных, например,



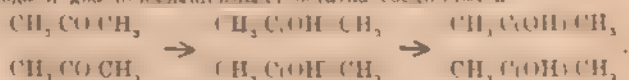
Обмен галогена на гидроксил производится двукратным уксуснокислым серебром или калием последующим обмыливанием и получено двухуксуснокислого производного посредством кипячения с раствором соды или с водой и окислением.

Гликоли типа $R \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot R$, в которых гидроксильрованные атомы углерода связаны прямо друг с другом, получают или оксифинов или посредством предшествующего присоединения брома, или же

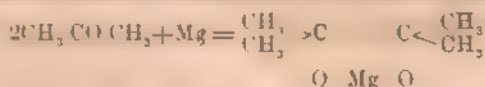
прямым присоединением вторых гидроксильных, которое производится осторожным окислением их посредством KMnO_4 . Из этилена этим способом получается гликоль:



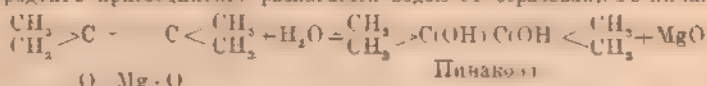
Другой способ получения гликолей того типа состоит в восстановлении кетонов. Это можно производить натрием в водном растворе или электролизом. Наряду с образованием вторичных спиртов при этом происходит соединение двух молекул, при чем каждая молекула кетона присоединяет только один атом водорода и два неокисленных остатка соединяются



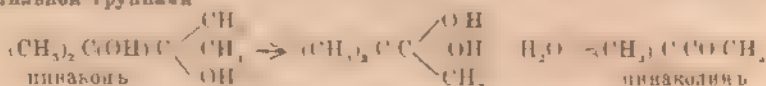
Образовавшиеся таким образом гликоли называются пинаколонами, получаемый из ацетона называется просто пинаконом. Восстановление может производиться натрием в водном растворе или электролизом. Образование вторичных спиртов, которое всегда происходит при применении этого способа восстановления, устраняется при другом способе получения пинаконов из кетонов, который основывается на действии амальгам магния. Если, например, растворить в сухом ацетоне 10% сушею и ввести в этот раствор магниевую ленту то образуется магниевая амальгама, действующая на ацетон следующим образом:



Этот продукт присоединения разлагается водою с образованием пинакона.



При перегонке с разведенной серной кислотой пинакон испытывает в высшей степени замечательное интрамолекулярное перемещение, превращаясь в пинакolin, что может быть объяснено обменом мест между гидроксильной и метильной группами:

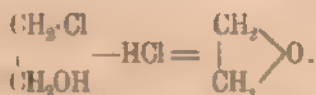


Структура пинаколина между прочим мы можем судить на основании синтеза его из алоранигида триметилацетической кислоты $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ и цинкметила (109,4).

По большей части гликоли представляют собою густая безцветная жидкости с сладковатым вкусом, отсюда их название (от $\gamma\lambda\omega\kappa\varsigma$; сладкий). Точка кипения и удельный вес их гораздо выше, чем у одноатомных спиртов с одинаковым числом углеродных атомов в частице. Так, например, гликоль кипит при 197.5° , а этиловый спирт при 78° ; удельный вес гликоля 1.128 при 0° , а спирта 0.806 (при 0°).

Гидроксильные гликолей проявляют те же свойства, что и гидроксильные одноатомных спиртов: они замещаются галоидами, гликоли кроме того образуют сложные и простые эфиры, дают алкоготаты и в том случае, когда они первичны, окисляются в альдегиды и кислоты.

Все эти реакции могут идти как в одной, так и в обеих гидроксильных группах: известны, например, тела состава $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl})$ хлоргидринъ гликоля, $(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH})$ — этиловый гликольмоноэтиловый эфиръ, $(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$ — этиловый гликольдиэтиловый эфиръ и т. д. Но все же некоторыя свойства гликолей зависятъ отъ присутствія въ частицѣ ихъ двухъ гидроксильныхъ группъ. Гликоли, наприм., способны образовывать ангидриды. Первый членъ ряда, гликоль $(\text{H}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH})$ прямо не можетъ отщеплять воду; соединене $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ получаютъ только тѣмъ, что сначала замѣщаютъ одинъ гидроксильный атомъ хлоромъ и затѣмъ отщепляютъ HCl :



хлоргидринъ гликоля

окись этилена

Этому ангидриду потому приписываютъ такую формулу, что онъ при дѣйствіи PCl_5 даетъ хлористый этиленъ, при чемъ атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора. Если бы онъ имѣлъ другую мыслимую

формулу строения $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHON} \end{array}$ (которая является менѣе вѣроятной, п. 136), то дѣй-

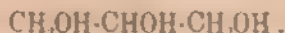
ствіе пятихлористаго фосфора привело бы къ другому соединенію.

Нѣкоторые вышше гомологи гликоля, въ которыхъ гидроксильныя группы удалены другъ отъ друга на 4 или 5 атомовъ углерода, даютъ ангидриды, строение которыхъ принимается аналогичнымъ строенію окиси этилена

У высшихъ гомологовъ окиси этилена, о которой только что была рѣчь, способность присоединенія воды гораздо меньше.

2. Трехатомные спирты.

157. Глицеринъ $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)$ является единственнымъ встрѣчающимся въ природѣ трехатомнымъ спиртомъ. Основываясь на приведенномъ выше правилѣ, что у одного атома углерода не можетъ стоять двухъ гидроксильныхъ группъ, мы можемъ дать глицерину лишь слѣдующую структурную формулу:



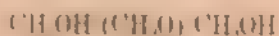
Это строение подтверждается слѣдующими доказательствами:

а) При осторожномъ окисленіи алифатическаго спирта при помощи KMnO_4 на мѣстѣ его двойной связи присоединяются двѣ группы OH :



б) При осторожномъ окисленіи глицерина $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$ сначала получается глицериновая кислота $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$, точно такъ же, какъ при окисленіи

этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ получается уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; следовательно, в глицеринѣ должна находиться группа $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. При дальнѣйшемъ окислении получается тартроновая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, т. е. снова два водородныхъ атома замѣщаются однимъ атомомъ кислорода съ образованиемъ карбоксильной группы. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ глицерина содержатся двѣ группы $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Поэтому формула глицерина была бы

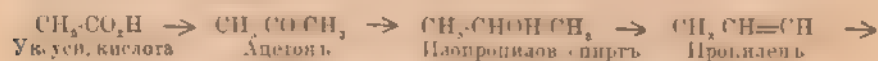


Въ виду того, что тартроновая кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ обладаетъ еще и свойствами спирта, группа $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ должна имѣть строение $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$. Поэтому мы въ правѣ принять строение этой группы $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и въ глицеринѣ $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ тѣмъ самымъ доказывается вышеприведенная формула.

с) Дальнѣйшимъ доказательствомъ строения глицерина служить образование глицерина изъ трибромгидрина (153)

Глицеринъ представляетъ собою маслянистую жидкость съ сладковатымъ вкусомъ, отсюда его название (отъ *glykeros* -- сладкий), онъ безцвѣтенъ, очень гигроскопиченъ, смѣшивается съ водою и спиртомъ во всѣхъ отношеніяхъ, въ эфирѣ не растворимъ. Если онъ затвердѣетъ, то образовавшіеся кристаллы плавятся снова только при $+17^\circ$ точка кипѣнія 290° , удѣльный вѣсъ при 15° равенъ 1,265. Его химическія свойства обуславливаются вполнѣ его тройной спиртовой функцией. Такъ, онъ образуетъ три ряда сложныхъ эфировъ смотря по тому, произойшла ли атерификація у одной, двухъ или всѣхъ трехъ гидроксильныхъ группъ.

Такъ какъ глицеринъ играетъ очень важную роль въ организованной природѣ какъ главная составная часть жировъ, то получение его изъ элементовъ имѣетъ большое значение. Оно производится Фриделемъ и Сильвой слѣдующимъ образомъ: они исходятъ изъ уксусной кислоты, которая различными способами можетъ быть получена изъ элементовъ (напр., ацетиленъ $+ \text{H}_2\text{O}$ -- альдоль, 132), откуда окисленіемъ получается уксусная кислота. Уксусная кислота въ видѣ ея кальціевой соли давала при сухой перегонкѣ ацетонъ, который восстановленіемъ переводился въ изопропиловый спиртъ. Последній отщепленіемъ воды превращался въ пропиленъ, который въ свою очередь, при соединеніи два атома хлора, давалъ двухлористый пропиленъ, а этотъ при обработкѣ хлорнымъ іодомъ перешелъ въ трихлоридринъ. Наконецъ, нагреваніемъ съ водою послѣдняго вещества получался глицеринъ:



158. Изъ глицерина можно получить много соединений, которыя другимъ путемъ получаютъ съ большимъ трудомъ. Изъ нихъ должны



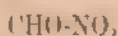
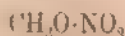
Дѣйствіе глицерина на щавелевую кислоту представляетъ обычный способъ полученія муравьиной кислоты (88). Мы только что сказали, что при совмѣстномъ нагреваніи этихъ веществъ выделяется CO_2 и образуется муравьинокислый эфиръ глицерина. Изъ послѣдняго получается при обмыливаньи муравьиная кислота и снова образуется глицеринъ. Очень цѣлесообразно производить это обмыливанье прибавленіемъ новыхъ количествъ щавелевой кислоты ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), кристаллизационная вода которой производитъ расщепленіе сложнаго эфира: муравьиная кислота отгоняется. Возстановленный при этомъ глицеринъ съ новой порціей щавелевой кислоты снова даетъ моноформинъ (т. е. муравьинокислый сложный глицериновый эфиръ), который прибавленіемъ новой порціи щавелевой кислоты снова обмыливается и т. д., такъ что при помощи нѣкотораго количества глицерина можно перевести въ муравьиную кислоту неограниченное количество щавелевой кислоты.

159. Глицеринъ въ формѣ сложныхъ эфировъ встрѣчается въ природѣ въ очень большихъ количествахъ (глицериды). Животные и растительные жиры и масла суть глицериды высшихъ жирныхъ и олеиновой кислотъ. Изъ этого материала обмыливаньемъ получаютъ глицеринъ и жирныя кислоты (91, 105).

Обратно, жиры могутъ быть получены изъ глицерина и жирныхъ кислотъ синтетическимъ путемъ. Напрямѣмъ, г р и с т е а р и нъ получается нагреваніемъ глицерина съ избыткомъ стеариновой кислоты при 200° до тѣхъ поръ, пока совершенно не прекратится выдѣленіе паровъ воды.

Многіе жиры горкнутъ, т. е. послѣ долгаго храненія приобретаютъ своеобразный неприятный запахъ и вкусъ. Это обусловливается окисляющимъ дѣйствіемъ воздуха, усиливаемымъ дѣйствіемъ свѣта. Изъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ тогда образуются драгія съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, которыя и обладаютъ неприятнымъ запахомъ и вкусомъ.

160. Глицеринъ применяется для многихъ техническихъ цѣлей, главнымъ образомъ для полученія нитроглицерина. Последнее названіе неѣрно, такъ какъ это важное взрывчатое вещество представляетъ собою азотнокислое соединеніе глицерина:



и следовательно вовсе не нитросоединение (75). При обмыливании щелочами нитроглицеринъ даетъ глицеринъ и азотнокислую соль металла.

Нитроглицеринъ получается при обработкѣ глицерина смѣсью концентрированной стронной кислоты съ дымящейся азотной, взятыя въ определенномъ отношеніи, при сильномъ охлажденіи. Если по истеченіи въ-котораго времени вылить полученную при реакціи смѣсь въ воду, то нитроглицеринъ выделяется въ видѣ густой маслянистой жидкости, очищаемой промываніемъ ея водою. Въ совершенно чистомъ видѣ, нитроглицеринъ, самъ собою не разлагается. Онъ обладаетъ слабими, запахомъ и производитъ легкую головную боль.

Жидкій нитроглицеринъ не пригоденъ для техническихъ цѣлей. Поэтому его смѣшиваютъ съ пескомъ и получаютъ такимъ образомъ глицериновую массу, которая состоитъ изъ обыкновенно изъ 75% нитроглицерина и 25% песка. Раствореніемъ нѣсколькихъ процентомъ коллоидной ваты (и не лютеала) въ нитроглицеринѣ по участку маслянистую массу, ремуций стру (есть) который смѣсь, предъ динамитомъ то преимущество, что голый нитроглицеринъ оставляетъ почти себя никакихъ твердыхъ остатковъ. Врывъ динамита происходитъ очень быстро, потому онъ совершенно непригоденъ для стрѣлы пистолетовъ, такъ какъ она не сможетъ выдержать развиваемое имъ быстро развивающееся давление. Онъ дѣйствуетъ какъ говорятъ, "образно" "дробнымъ" образомъ.

3. Четырех- и болѣе атомные спирты.

161 Эритритъ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}-\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}-\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$ является единственнымъ четырехатомнымъ спиртомъ, встречающимся въ природѣ въ свободномъ состояніи. При нагреваніи этого спирта съ йодистымъ водородомъ получается нормальный вторичный йодистый бутылъ:



следовательно, спиртъ этотъ имѣетъ нормальную цѣль.

Изъ пятиатомныхъ спиртовъ слѣдуетъ указать на арабитъ и ксилитъ, представляющие стереоизомеры. То же самое приходится сказать и о двухъ шестиатомныхъ спиртахъ дулицѣ и маннитѣ, которые оба встречаются въ природѣ. Формула ихъ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Въ они, какъ это показываетъ ихъ реакція восстановления йодистымъ водородомъ, имѣютъ нормальную углеводную цѣль, такъ какъ при этомъ получаются, какъ и у эритрита, нормальные вторичные галогидоприводные. Искусственнымъ путемъ эти спирты могутъ быть получены восстановленіемъ соответствующихъ альдегидовъ и кетонотъ. Почему ихъ считаютъ стереоизомерами, будетъ доказано позже (219). Здѣсь мы удовольствуемся замѣчаніемъ, что въ этихъ многоатомныхъ спиртахъ существуютъ асимметричные атомы углерода, которые въ нижеслѣдующихъ формулахъ напечатаны курсивомъ.



арабитъ и ксилитъ



гульцигъ и маннитъ

Спирты высшей атомности обладаютъ общимъ свойствомъ препятствовать осаждению солей мѣди жѣлѣза и пр. при усреднении растворовъ ѣдкими щелочами. Напримѣръ, растворъ стироксидной мѣди смѣшанный съ глицериномъ, не даетъ отъ ѣдкого кали осадка гидрата окиси мѣди. Это происходитъ изъ замѣщенія водорода гидроксильной группы въ спиртѣ металломъ, вследствие чего получается растворимое металлическое соединеніе. Следовательно, кислотныя свойства гидроксила почти совершенно отсутствующія у одноатомныхъ спиртовъ, значительно усиливаются при накопленіи такихъ группъ въ молекулу. Способность образовывать такія металлическія соединенія присуща не только многоатомнымъ спиртамъ, но и многимъ другимъ тѣламъ, содержащимъ нѣсколько гидроксильныхъ группъ.

IV. Многоатомныя соединенія, содержащія галогидныя, гидроксильныя, нитро- или амидогруппы.

162. Изъ многочисленныхъ соединеній, относящихся сюда, мы рассмотримъ лишь нѣкоторыя. Вообще о нихъ можно сказать, что ихъ химическій характеръ опредѣляется тѣмъ, какую изъ вышеназванныхъ группъ они содержатъ.

Соединенія, у которыхъ гидроксильная группа и галогидъ стояли бы у одного и того же атома углерода, неивѣстны.

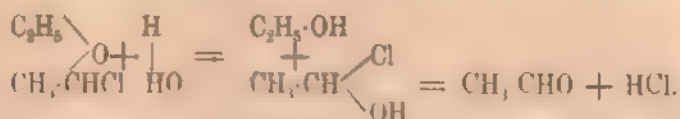
Въ тѣхъ случаяхъ, когда нужно ожидать ихъ образованія, сейчасъ же происходитъ отщепленіе галогеноводорода и получаются альдегиды или кетоны. Но мы уже много разъ видѣли, что производныя предѣльныхъ углеводовъ, производяся отъ соединеній, которыя сами по себѣ неивѣстны, напримѣръ, отъ органоэфировъ (155). Такъ же и здѣсь, тогда какъ

соединенія $\text{R}-\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ неивѣстны, существуютъ тѣла типа

$\text{R}-\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \end{smallmatrix}$. Это хлоропроизводныя эфировъ. Если въ этиловый эфиръ пропускать хлоръ при охлажденіи и въ темнотѣ (во избежаніе взрыва), то водородъ замѣщается хлоромъ; однозамѣщенный продуктъ имѣетъ строеніе:



что можно доказать разложением его при помощи сѣрной кислоты: именно, при этомъ присоединяется одна частица воды и получается спиртъ, альдегидъ и соляная кислота:



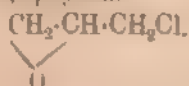
Соединенія съ галогидомъ и гидроксилемъ у различныхъ атомовъ углерода получаютъ частичнымъ замѣщеніемъ гидроксильна въ многоатомныхъ спиртахъ галогидомъ. Такія соединенія вообще обозначаютъ названіемъ галогидгидриновъ. Двухлоргидринъ глицерина $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ получаютъ, насыщая растворъ глицерина въ уксусной кислотѣ хлороводородомъ. Онъ имѣетъ симметричную формулу.



такъ какъ получаемое при этомъ вещество отличается отъ двухлоргидрина, получаемого присоединеніемъ хлора къ алиловому спирту и который вслѣдствіе этого долженъ имѣть формулу.



При обработкѣ двухлоргидрина тѣмъ же кали получается эпихлоргидринъ, который выражаютъ формулой.



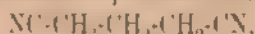
Динитросоединенія съ двумя нитрогруппами у одного углероднаго атома получаютъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на первичное бромнитропроизводное:



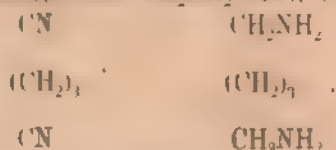
Эти первичныя динитросоединенія имѣютъ характеръ кислотъ (291), такъ какъ водородъ, стоящій у того же углероднаго атома, съ которымъ связаны и нитрогруппы, очень легко замѣщается металломъ.

Діаминны, въ которыхъ обѣ амидныя группы стоятъ у различныхъ атомовъ углерода, получаютъ при гниеніи мяса и т. д., они извѣстны имѣть съ другими получающимися при этомъ основными веществами подъ названіемъ птоманновъ. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать кадверинъ (пентаметилендіаминъ) $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH})_4\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, и путресцинъ (тетраметилендіаминъ) $\text{NH}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH})_2\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$. Эти соединенія могутъ быть получены синтетически, при чемъ можетъ быть установлена ихъ формула строенія.

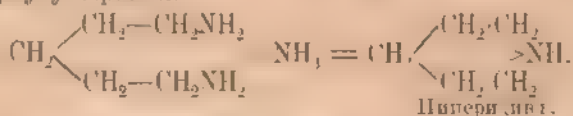
Для синтеза, например, пентаметилендиамина исходят из дибромистого триметилена, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, который при обработке цинковым ломом дает цинкистый триметилен:



Это вещество восстанавливается натрием в кипящем спирте, при чем обильные группы переходят в CH_2NH_2 (85), т. е. получается диамин:

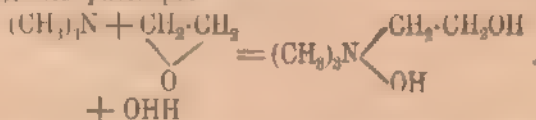


Если солянокислую соль пентаметилендиамина нагреть, то она отдает одну молекулу аммиака и переходит в пиперидин, который обладает свойствами вторичного насыщенного амина. Поэтому (на основании других причин, см. п. 397) ему дают следующую кольцеобразную формулу строения:

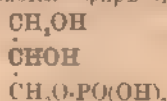


Тетра- и триметилендиаminy дают при нагревании аналогичныя соединения съ замкнутой цѣлью, но труднѣе, чѣмъ пентаметилендиаминъ; этилендиаминъ, напротивъ, такихъ соединений не даетъ.

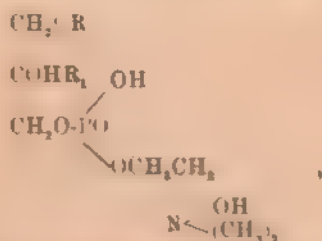
Тѣло, одновременно являющееся спиртомъ и аминомъ, холинъ $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ слѣдуетъ упомянуть вслѣдствіе его физиологическаго значенія; онъ очень распространенъ въ растительномъ мрѣ. Его строеніе устанавливается на основаніи синтеза его изъ триметиламина и окиси этилена въ водномъ растворѣ:



Холинъ является составной частью очень сложныхъ соединений, называемыхъ лецитинами, которые содержатся въ мозгу, въ яичныхъ желткахъ, во многихъ кислотахъ и т. д. Они состоятъ изъ глицериноваго эфира фосфорной кислоты (глицеринфосфорной кислоты), который по гидроксильнымъ группамъ, терификованъ пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотами и у котораго съ остаткомъ фосфорной кислоты связан холинъ. Существуютъ различныя лецитины, вероятно, и такія, которые содержатъ въ своей молекулѣ не одну только изъ названныхъ кислотъ, а больше. Въ природѣ всегда встрѣчаются смѣси. При обработкѣ баритовой водой окисл. падаются на холинъ, важныя жирныя кислоты и глицериновый эфиръ фосфорной кислоты. Эфиръ этотъ, со связаннымъ съ формулой



средний углеродный атомъ которой асимметриченъ оптически активенъ. Лецитины, который тоже оптически активенъ имѣли бы тогда формулу



гдѣ R и R₁—остатки жирныхъ кислотъ. Лецитины легко растворяются въ спиртѣ и трудно—въ эфирѣ. Они даютъ соли какъ съ кислотами такъ и со щелочами, что и выражается данной структурной формулой.

Многоосновныя кислоты.

Предѣльныя двухосновныя кислоты, C_nH_{2n-2}O₄.

163 Изъ большого количества изомерныхъ кислотъ C_nH_{2n-2}(COOH)₂ съ различными положеніями карбоксильныхъ группъ, которыя возможны по теоріи, по многимъ причинамъ наиболѣе важными являются тѣ, въ которыхъ карбоксильныя группы находятся у конечныхъ атомовъ углерода, т. е. ω-ω'-кислоты (**154**). Поэтому преимущественно онѣ и должны быть рассмотрѣны.

Обычный способъ полученія двухосновныхъ кислотъ данъ уже способомъ получения кислотъ одноосновныхъ. Такъ, онѣ получаютъ окисленіемъ соответствующихъ глицеролей и альдегидовъ и обмыливаніемъ динитриловъ, но все же для многихъ изъ этихъ кислотъ даны особые способы образованія.

Физическія и химическія свойства

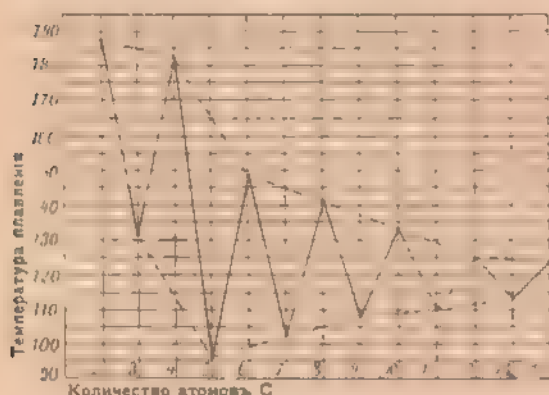
164. Эти кислоты представляютъ собою хорошо кристаллизующіяся тѣла. Члены болѣе чѣмъ съ тремя атомами углерода въ частицѣ могутъ перегоняться безъ разложенія, однако много изъ нихъ отщепляютъ воду, если перегонка производится при атмосферномъ давленіи.

Точка плавленія членовъ этого ряда проявляетъ тѣ же особенности, что и у предѣльныхъ кислотъ (**87**), именно, что члены съ четнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ имѣютъ высшую точку плавленія, чѣмъ ближайшіе соседніе члены съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода:

Название	Формула	Точка плавл.	100 водных частей воды растворяют
Щавелевая кисл.	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	189° безводная	10-2 вод. част при 20°
Малоновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	132°	139,57 " " " 15
Янтарная	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	182°	7,14 " " " 14,5
Глютарная	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	98°	80,3 " " " 14
Адипиновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	153°	144 " " " 15
Пимелиновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$	105°	4,1 " " " 20
Пробовая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}_2\text{H}$	141°	0,142 " " " 15,5
Азелаиновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$	107,5°	" " " "
Себаиновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{CO}_2\text{H}$	134,5°	0,1 " " " 17
Нонадидикарбоновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{CO}_2\text{H}$	110°	" " " "
Декамтиленди- карбоновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	125°	" " " "
Бра си тован	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	112°	" " " "
Додекамтиленди- карбоновая	$\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	123°	" " " "

Изъ нижеприведенной таблицы графическаго изображенія точек плавления (фиг. 33), ясно видно, что точки плавления кислотъ съ четнымъ и нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ все болѣе и болѣе сближаются по мѣрѣ увеличенія числа атомовъ углерода въ частицѣ.

Особенность подобнаго рода проявляютъ и нѣкоторыя другія физическія постоянныя этихъ кислотъ, что касается ихъ растворимости въ водѣ, то она видна изъ послѣдняго столбца таблицы. Растворимость кислотъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ гораздо больше



Фиг. 33. Точки плавления кислотъ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$.

Именно K для щавелевой кислоты около 10,0, для малоновой—0,163, для янтарной—0,0065; у остальныхъ кислотъ эта постоянная имѣетъ,

растворимости кислотъ съ четнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ и падаетъ (какъ всегда) съ возрастаніемъ ихъ числа какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ ряду.

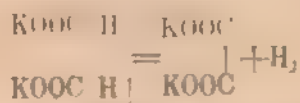
Щавелевая кислота гораздо сильнѣе высшихъ гомологовъ, что видно по ихъ постояннымъ диссоціаціи.

величины, которые съ увеличениемъ числа атомовъ углерода въ частицахъ становятся все меньше, но представляютъ величины того же порядка, что и у только что названной последней кислоты.

По мѣрѣ того, какъ карбоксильныя группы отодвигаются другъ отъ друга, кислоты становятся все слабѣе.

Щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

165. Между щавелевой и муравьиной кислотами существуетъ генетическая зависимость: можно получить какъ муравьиную кислоту изъ щавелевой, такъ и наоборотъ щавелевую изъ муравьиной. Если нагрѣть муравьинокислый калий или натрій, то изъ спавленной массы выделяется водородъ и образуется калиевая или натриевая соль щавелевой кислоты:



Обратный переходъ отъ щавелевой кислоты къ муравьиной, обычный способъ получения муравьиной кислоты, описанъ уже въ п. 157.

Щавелевая кислота получается окисленіемъ органическихъ соединений азотной кислотой: она получается, напримѣръ, при нагрѣвании сахара съ азотной кислотой. Технически она получается сплавлениемъ опилокъ съ ждкимъ кали. Какъ промежуточный продуктъ, при этомъ получается соль муравьиной кислоты, которая при дальнейшемъ нагрѣвании, выделяя водородъ, переходитъ въ соль щавелевой кислоты. После охлаждения плава выщелачивается водою и къ полученному щелоку прибавляется известковое молоко (гидратъ окиси кальция), при чемъ выпадаетъ щавелевокислый кальцій, который при разложеніи стрѣлой кислотой даетъ свободную щавелевую кислоту.

Другими способами получения щавелевой кислоты, представляющими теоретическій интересъ, являются дѣйствіе углекислоты на кали или натріи при температурѣ около 760° и обмыливаніе цинка $\text{CN}\cdot\text{CN}$ (251).

Щавелевая кислота содержится во многихъ растенияхъ, преимущественно въ кислотѣ *oxalis acetosella* и щавелѣ (*rumex acetosa*) въ видѣ кислой калиевой соли, въ большинствѣ же растений въ видѣ щавелевокислаго кальция. Она кристаллизуется съ двумя частицами кристаллизационной воды, которая уже при 30° начинаетъ медленно выделяться. Безводная кислота можетъ возгораться при осторожномъ нагрѣвании, но если нагрѣвать слишкомъ сильно, то она разлагается на CO , CO_2 и H_2O . Такое же разложеніе происходитъ, если растворъ уранилосщавелевой соли подвергнуть дѣйствію солнечнаго свѣта, при этомъ происходитъ сильное выдѣ-

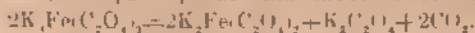
ление газовъ, состоящихъ изъ $\text{CO}_2 + \text{CO}$. Эти же продукты разложения получаютъ при нагревании съ концентрированной серной кислотой. Скорость этого разложения находится въ сильной зависимости отъ ничтожныхъ количествъ воды въ концентрированной серной кислотѣ и именно здесь мы видимъ тотъ рѣдкій случай, что вода вредно влияетъ на ходъ реакцій. Щавелевая кислота очень легко окисляется: ея способность окисляться подѣйствиемъ хлореона находитъ применение въ количественномъ анализѣ: одна частица щавелевой кислоты требуетъ для своего окисления одинъ атомъ кислорода:



Изъ солей щавелевой кислоты въ водѣ растворимы только соли щелочныхъ металловъ. Какъ кислота двухосновная, щавелевая кислота можетъ образоватъ кислые и средня соли. Известны и такая соли, которыя образуются соединеніемъ одной частицы кислой соли съ частицею кислоты. Именно такой солью является кисличная соль $\text{KH}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Известны многочисленныя двойныя соли щавелевой кислоты: изъ нихъ большинство солей щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ и применяются при электролитическомъ анализѣ.

Изъ двойныхъ солей слѣдуетъ упомянуть о желѣзисто-щавелевой соли кали, растворъ которой обращаетъ въ желтый цвѣтъ, оттого что она содержитъ сложный ионъ, вѣроятно $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ — такъ какъ самъ ионъ желѣза сообщаетъ своимъ растворамъ слабое зеленое окрашивание. Эта соль обладаетъ большою восстановительной способностью и употребляется въ фотографіи какъ проявитель.

Не менѣе важна желѣзощавелевая соль кали $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, которая растворяется въ водѣ съ легкимъ окрашиваніемъ и потому вѣроятно, содержитъ сложный ионъ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Водный растворъ на солнечномъ свѣтѣ быстро восстанавливается:



Этимъ свойствомъ пользуются въ платиновпни. Именно, если наложить фотографическій негативъ на бумагу, содержащую эту двойную соль, то на тѣхъ мѣстахъ, гдѣ действуетъ свѣтъ, произойдетъ восстановление въ желѣзную соль. Если затѣмъ погрузить эту бумагу въ растворъ платины, то металлъ осаждается только на тѣхъ мѣстахъ, гдѣ есть желѣзистощавелевая соль.

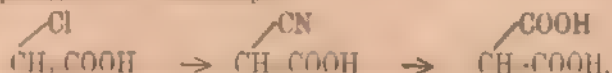
Изъ производныхъ щавелевой кислоты заслуживаетъ упоминанія кристаллическій сложный диметиловый эфиръ съ точкою плавленія 54° , употребляемый для получения чистаго метилового спирта: перекристаллизацией его можно легко очистить и затѣмъ обмыливаніемъ получить метиловый спиртъ. Сложный диметиловый эфиръ жидокъ. Оба эфира получаютъ очень легко перегонкой раствора безводной щавелевой кислоты въ соответствующемъ спиртѣ.

Диазидъ $\text{H}_2\text{NOC} \cdot \text{CONH}_2$, оксамидъ, представляетъ собою тѣло, почти нерастворимое въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, которое выделяется при приливаніи аммиака къ раствору діэтилщавелеваго эфира въ видѣ кристаллическаго осадка.

Монамиды двухосновных кислот носят название аминокислот. Монамид щавелевой кислоты CONH_2COOH называется следовательно оксаминной кислотой. Она представляет собою кристаллическую массу, трудно растворимую в холодной воде и нерастворимую в спирте.

Малоновая кислота, $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

166. Строение этой кислоты дается синтезом ее из хлоруксусной кислоты. Последняя при кипячении с цинковым калемъ даетъ циануксусную кислоту, которая въ свою очередь при обмыливаньи нитрильной группы переходитъ въ малоновую:



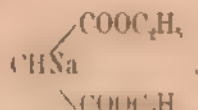
Малоновая кислота очень легко растворяется въ водѣ (см. таблицу въ п. **164**). Нагрѣтая немного выше точки плавления, она даетъ частицу CO , и переходитъ въ уксусную кислоту:



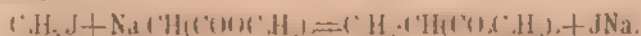
Опытъ показываетъ, что все соединения, содержащія двѣ карбоксильныхъ группы у одного и того же атома углерода, отщепляютъ при нагрѣваніи частицу CO .

Изъ сложныхъ эфировъ малоновой кислоты важнѣе другихъ диэтиловый эфиръ, такъ какъ онъ служитъ для многихъ синтезовъ.

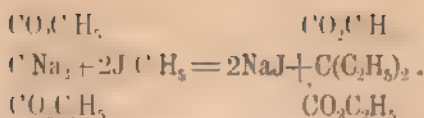
Онъ представляетъ собою жидкость съ слабымъ запахомъ, кипитъ при 198° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,061 при 15° . При дѣйствіи натрія выдѣляется водородъ и получается твердая масса, при чемъ одинъ атомъ водорода малоноваго эфира замѣщается натріемъ. Это соединеніе имѣетъ строеніе:



Что можно видѣть при дѣйствіи галогенпроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ. Именно при этомъ получается галогенная соль натрія и сложный эфиръ, который при обмыливаньи даетъ гомологъ малоновой кислоты, напримеръ:

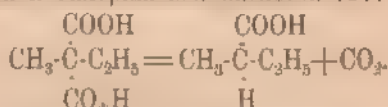


Если вмѣсто одного атома натрія на молекулу малоновоэтиловаго эфира дѣйствуютъ два атома, то обмыливаются два атома водорода — и всегда изъ метиленной группы, дѣйствуя на полученное динатриевое соединеніе двумя частицами йодопроизводнаго предѣльнаго углеводорода, мы можемъ замкнуть атомы натрія предѣльными углеводородными радикалами и при обмыливаньи снова получимъ гомологъ малоновой кислоты:



Таким путем можно ввести и различные углеводородные радикалы. Если например, однопотриевое соединение малоноват эфир обработать сначала йодметилом, то получится эфир метилмалоновой кислоты. Он снова даст натриевое производное, которое при действии йод-этила дает метилэтилмалоновый эфир.

Как видно из этих примеров, исходя из малоноват эфир, можно получить большое количество двухосновных кислот. Так как все эти кислоты содержат две карбоксильные группы, соединенные с одним и тем же атомом углерода, и имеют общее с малоновой кислотой свойство выделять при нагревании немного выше их точки плавления углекислоту, то синтез эфиров малоновой кислоты может также служить и для получения одноосновных кислот. Так, например, при нагревании метилэтилмалоновой кислоты, при отщеплении CO_2 , получается метилэтилуксусная кислота, структура которой согласуется с активной валериановой кислотой (51):



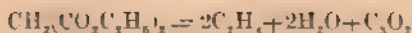
На практике ее разделяют на два активных изомера.

Следовательно, эфиры малоновой кислоты представляют прекрасный исходный материал для синтеза сложных кислот, и примеры этого мы еще увидим.

Практический способ синтеза сложных эфиров малоновой кислоты. Работу ведут почти все да по следующему рецепту: сложный эфир малоновой кислоты смешивается с 1 эквивалентом этилата натрия в 10%-ом спиртовом растворе. К этой смеси прибавляют 1 грамм-молекулу титаново ди-пропионата (предельного углеводорода и приравнять с обратным ход дильником на водяной бане до тех пор, пока жидкость не перестанет давать сильную реакцию. Затем отгоняют спирт, а к остатку прибавляют воды. При чем NaJ растворяется, и замещенный малоновый эфир выделяется в виде маслянистой жидкости, так что его можно при помощи специальной воронки отделить от остальной жидкости. Иногда водный раствор выщелачивается эфиром, эфирный раствор высушивается хлористым кальцием, эфир отгоняется и в заключение продукт очищается перегонкой.

Если нужно ввести два одинаковых углеводородных радикала то берут 2 эквивалента этилата натрия и 2 грамм-молекулы диопроеводного углеводорода если должны быть введены две различных группы, то операция ведут по следовательно два раза.

Закись углерода. При медленной перегонке малоноват эфир над пятиокисью фосфора, нагретой до 300° происходит следующая реакция разложения:



Соединение по этому способу получения должно иметь строение $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$.

Это газъ съ чрезвычайно рѣзкимъ запахомъ, конденсирующійся въ лиждкость, кипящую при $+7^\circ$. Съ водою быстро даетъ снова малоновую кислоту. Поэтому закись углерода должна разсматриватья и какъ двойной ангидридъ малоновой кислоты. Въ

дѣйствительный ангидридъ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ который аналогиченъ ангидридамъ кислотъ, —

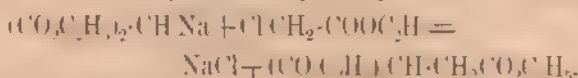
молекулярныхъ малоновой кислоты, до сихъ поръ неизвестенъ.

Янтарная кислота $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

167. Эта кислота кристаллизуется и плавится при 182° . Въ холодной водѣ она растворима мало (см. таблицу въ п. **164**), содержится въ янтари, бурахъ, угляхъ и во многихъ растенияхъ. Синтетически получается слѣдующимъ образомъ:

1) Изъ бромистаго этилена. При обработкѣ цинистымъ калемъ онъ переходитъ въ цинистый этиленъ $\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CN}$, который при обмыливаньи даетъ янтарную кислоту.

2) Изъ малоновой кислоты. Мононатриевое производное малоноваго эфира смѣшивается съ сложнымъ хлоруглероднымъ эфиромъ, при чемъ получается сложный эфиръ этантрикарбоновой кислоты:

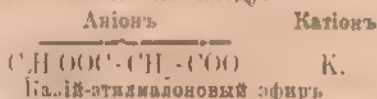


Получаемая обмыливаньемъ этого эфира этантрикарбоновая кислота при нагреваньи немного выше ея точки плавления отщепляетъ CO_2 и даетъ янтарную кислоту:

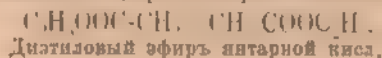


Электросинтезъ двухосновныхъ и другихъ кислотъ.

168. Если эфирная соль двухосновной кислоты въ водномъ растворѣ подвергается дѣйствию электрическаго тока, то ионъ металла стремится къ катоду, а ионъ кислоты—къ аноду:



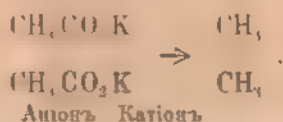
Но этотъ анионъ неустойчивъ, онъ распадается на CO_2 и $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COO}^-)_2$, два послѣднихъ остатка соединяются, вследствие чего въ данномъ случаѣ получается сложный эфиръ янтарной кислоты:



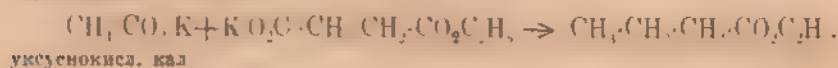
Этимъ способомъ можно получать высшія двухосновныя кислоты изъ низшихъ.

При этомъ нужно брать анодъ очень маленький, чтобы получить большую плотность тока: подъ плотностью тока подразумѣваютъ количество тока, приходящееся на единицу площади электрода. Такъ какъ концентрація анионовъ, которые стремятся разрядиться у анода, эквивалентна силѣ тока (въ амперахъ), то большая плотность тока приводитъ конечно накопленіе у анода большого количества разряженныхъ анионовъ, которые вслѣдствіе этого легко могутъ вступить въ реакцію между собою.

Этотъ синтезъ двухосновныхъ кислотъ является обобщеніемъ синтеза, производившагося Кольбе еще на полстолѣтія раньше. Именно, онъ наблюдаетъ, что растворъ уксуснокислаго калия при электролизѣ даетъ этанъ:



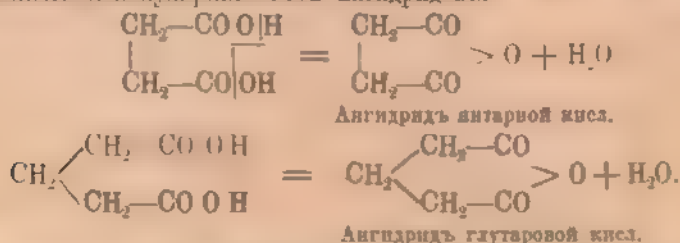
Кромѣ этого обобщенія электролиза Кольбе, сдѣлано еще много другихъ обобщеній, о которыхъ можно сказать лишь слѣдующее: если подвергнуть электролизу растворъ, содержащій соль одноосновной жирной кислоты и эфирную соль, то на анодѣ получается сложный эфиръ одноосновной кислоты:



Образованіе ангидридовъ двухосновныхъ кислотъ

169. Щавелевая и малоновая кислоты неспособны образовать ангидриды (см. все же п. **166**); янтарная $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и глутаровая $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ къ этому очень склонны.

Образованіе ангидрида состоитъ въ отщепленіи одной молекулы воды изъ одной молекулы двухосновной кислоты, что можетъ быть доказано опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса ангидридовъ:



Раствореніемъ въ водѣ эти ангидриды довольно быстро снова превращаются въ двухосновныя кислоты.

Затѣмъ для янтарной кислоты извѣстенъ еще сукцинимидъ

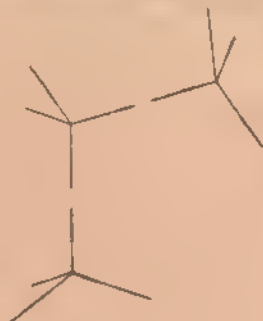
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{>NH}, \text{ въ которомъ есть также замкнутая цѣпь углеродныхъ атомовъ. Его получаютъ при быстрой перегонкѣ янтарнокислаго аммонія. Слѣдовательно, если углеродная цѣпь состоитъ изъ четырехъ или пяти атомовъ, то конечные атомы ея легко вступаютъ въ реакцію между собою; при болѣе короткой цѣпи взаимодействие происходитъ труднѣе или вовсе не имѣетъ мѣста. Аналогичныя явленія мы уже встрѣчали (156) при отщепленіи воды отъ }-глицеролъ и (161) при отщепленіи аммиака отъ }-диаминновъ. Вообще эта реакція идетъ очень легко при углеродной цѣпи изъ четырехъ или пяти атомовъ и не идетъ (или ведетъ къ образованію очень неустойчивыхъ соединений), если цѣпь короче. Дальше мы найдемъ еще много примѣровъ, подтверждающихъ это положеніе. Мы сможемъ довольно удовлетворительно объяснить это замѣчательное явленіе, если допустимъ, что оно обуславливается направленіемъ единицъ сродства въ пространствѣ.$$

Въ п. 53 мы исходили изъ того, что четыре единицы сродства угле-

Фиг. 34.



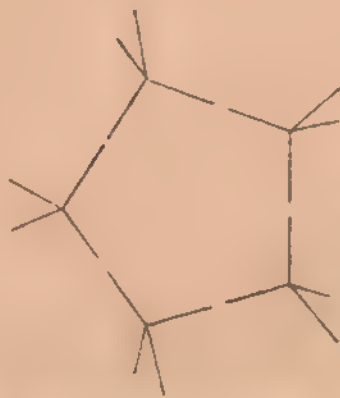
Фиг. 35



Фиг. 36



Фиг. 37



роднаго атома направлены къ угламъ правильнаго тетраэдра, въ центръ

котораго находится атомъ углерода. Если два углеродныхъ атома связаны другъ съ другомъ, то можно представить, что единица сродства одного атома, будучи продолжена, совпадаетъ съ направлениемъ единицы сродства другого атома (фиг. 34). Если мы имѣемъ цѣпь изъ трехъ и болѣе атомовъ, то расположеніе ихъ единицъ сродства въ пространствѣ представится фигурами 35, 36 и 37.

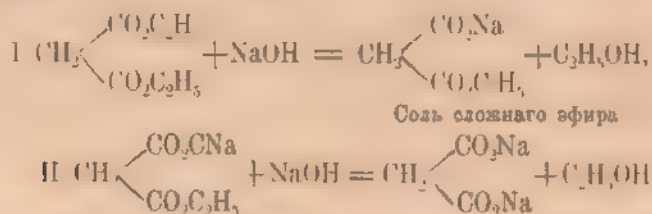
Изъ фигуры 36 видно, что конечныя единицы сродства нормальной цѣпи изъ четырехъ углеродныхъ атомовъ приближаются другъ къ другу, и что приближеніе это еще болѣе въ цѣпи изъ пяти атомовъ (фиг. 37). Поэтому оба конечные атома углерода имѣютъ возможность вступить въ реакцію между собою.

Извѣстны нѣкоторые соединенія, какъ, напримѣръ, окись этилена съ замкнутой цѣпью изъ двухъ только атомовъ углерода. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$.

Фиг. 34 доказываетъ, что единицы сродства въ такомъ случаѣ должны сильно перемѣниться изъ своего первоначальнаго положенія, чтобы замкнуть цѣпь. Опытъ показываетъ, что тѣла такого рода очень легко разлагаются вновь, какъ это и нужно было ожидать изъ основанія „теоріи напряженія“ Байера (129).

Обмыливанье сложныхъ эфировъ двухосновныхъ кислотъ.

Опытъ показалъ, что обмыливанье происходитъ постепенно, т. е. сначала образуется соль сложнаго эфира (эфирокислоты), а затѣмъ она подвергается дальѣйшему обмыливанью. Особенно ясно видно это на малоновыхъ эфирахъ, при чемъ обмыливанье происходитъ слѣдующимъ образомъ:



Реакции I и II эфиръ рѣзко отличаются одна отъ другой, такъ какъ I протекаетъ приблизительно въ сто разъ быстрее II-й. Поэтому, если къ 1 мол. малоновой кислоты принять 1 мол. NaOH (въ подиомъ растворѣ), то очень быстро образуется эфирная соль, тогда какъ II реакція не идетъ. Этого не происходитъ при другихъ эфирахъ, такъ какъ разность скоростей I и II реакцій не такъ велика. Если, напр., прибавить къ 1 гр.-мол. NaOH 1 гр.-мол. янтарной кислоты, то главнымъ образомъ получается

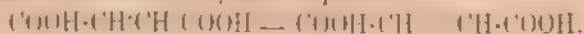
эфирная соль, но вмѣстѣ съ тѣмъ и небольшое количество натріевой соли сукцина, при чемъ, конечно, часть эфира остается необмысленной.

Непредѣльная двухосновная кислоты.

170. Важнѣйшими кислотами этой группы являются фумаровая и малеиновая, обѣ имѣющія формулу $C_4H_4O_4$. Онѣ представляютъ собою объекты многочисленныхъ изслѣдованій: на основаніи стереохимической теории удалось прийти къ удовлетворительному объясненію ихъ изомерныхъ отношеній.

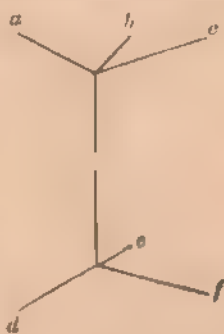
Фумаровая кислота находится во многихъ растеніяхъ; напротивъ, малеиновая еще не была найдена нигдѣ въ видѣ естественнаго продукта природы. Фумаровая кислота возгоняется при 200° , не плавясь, и трудно растворима въ водѣ, малеиновая плавится при 130° и очень легко растворяется въ водѣ.

Обѣ кислоты могутъ быть получены изъ яблочной кислоты $COOH \cdot CHOH \cdot CH \cdot COOH$. Смотря по способу нагреванія, получается та или другая кислота. Если температуру очень долго поддерживать около $140-150^\circ$, то главнымъ образомъ получается фумаровая кислота; если же, напротивъ, быстро и энергично нагревать выше, то при отщепленіи воды получается ангидридъ малеиновой кислоты, который, присоединяя воду, снова легко превращается въ фумаровую кислоту. Такимъ для обѣихъ кислотъ дается одинаковая формула строения:



ОНН

Она подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что обѣ кислоты при обработкѣ амальгамой натрия и водою даютъ янтарную кислоту присоединяя частицу H_2 —даютъ мезоантарциевую кислоту и при нагреваніи съ водою до высокой температуры обѣ переходить снова въ яблочную кислоту. Следовательно, обѣимъ кислотамъ нужно приписать одинаковое строеніе $COOH \cdot CH=CH \cdot COOH$. Подобное изомерное видоизмѣненіе мы видѣли у кротоновой кислоты (143).



Фиг. 38.



Фиг. 39.

Рассмотримъ же теперь ближе, какъ объясняютъ стереохимія такіа отношенія.

По п. 169 представимъ себѣ простую связь между двумя атомами углерода въ видѣ изображенія на фиг. 38.

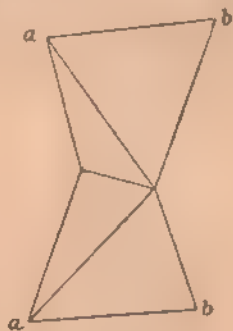
Если вычертить полный тетраэдръ, то простая связь представится въ видѣ фиг. 39. Если затѣмъ допустимъ, что тетраэдры могутъ вращаться около простой связи, какъ около оси, то изомерія не можетъ быть объяснена различнымъ положеніемъ обоихъ тетраэдровъ по отношению другъ къ другу, въ дѣйствительности такая изомерія въ соединеніяхъ $C(abc) \cdot C(def)$ не наблюдалась.

При двойной связи во взаимодействие вступаютъ четыре единицы сродства двухъ атомовъ углерода, что изображается фиг. 40 или фигурами 41 и 42. Свободное вращеніе тетраэдровъ, одного относительно другаго болѣе уже невозможно.

Легко видѣть, что расположеніе группъ a и b можетъ быть различнымъ, такъ какъ на фиг. 41 одноименныя группы лежатъ по одну сторону, а на фиг. 42— на разныхъ.



Фиг. 40.

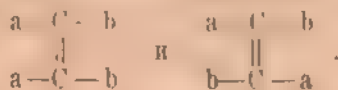


Фиг. 41.

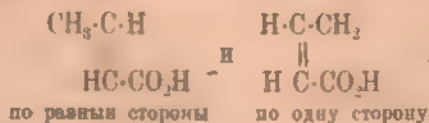


Фиг. 42.

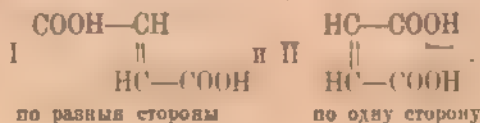
Слѣдующими схемами это можно представить проще:



Обѣ кротоновыя кислоты могутъ быть соответственно этому представлены въ видѣ:

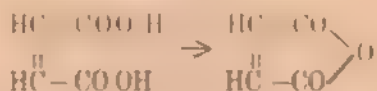


а фумаровая и малеиновая:

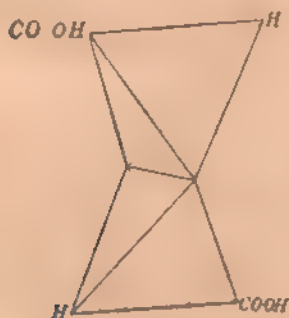


Теперь является вопрос: которая из двух формуль, I и II, выражает одну и другую кислоту?

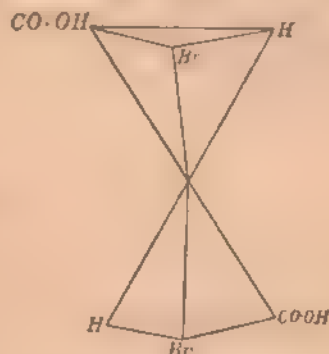
Малеиновая кислота способна образовывать ангидридъ, фумаровая нѣтъ. При разсмотрѣнн обѣихъ схемъ видно, что во II карбоксильныя группы стоятъ ближе другъ къ другу, въ I же, наоборотъ, на самомъ далекомъ разстоянн одна отъ другой. Только въ кислотѣ съ формулою, I, карбоксильныя группы стоятъ по одну сторону, онѣ могутъ вступить во взаимодействіе другъ съ другомъ:



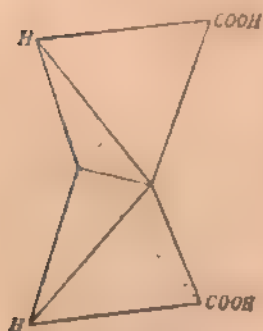
Отсюда слѣдуетъ, что фумаровая кислота должна быть представлена формулою I, а малеиновая II. Является новый



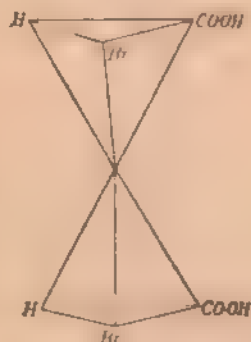
Фиг. 43. Фумаровая к.



Фиг. 44. Дибромфумаровая к.



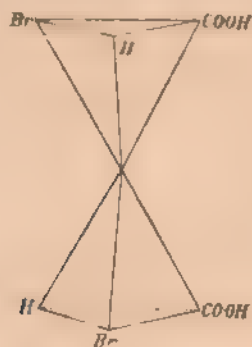
Фиг. 45. Малеиновая к.



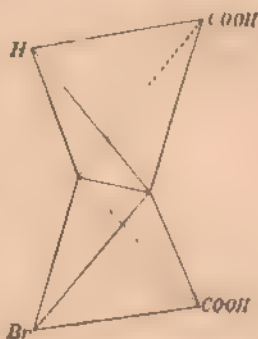
Фиг. 46. Изодибромфумаровая к.

вопросъ, соответствуетъ ли это допущеніе особннымъ свойствамъ обѣихъ кислотъ. Какъ сейчасъ будетъ показано, дѣйствительно соответствуетъ.

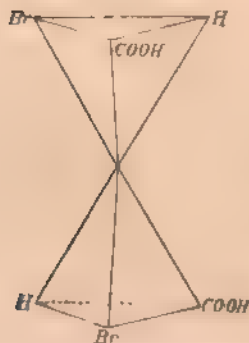
Бромъ присоединяется какъ фумаровой, такъ и малеиновой кислотамъ, но продукты присоединения брома различны: фумаровая кислота даетъ трудно растворимую въ водѣ дибромъантартичную кислоту, малеиновая — гораздо болѣе растворимую изодибромъантартичную. Что здѣсь должны получиться разные кислоты, видно изъ разсмотрѣнія фф. 43—46. Фигуры ди- и изодибромъантартичной кислотъ (фф. 44 и 46) ия



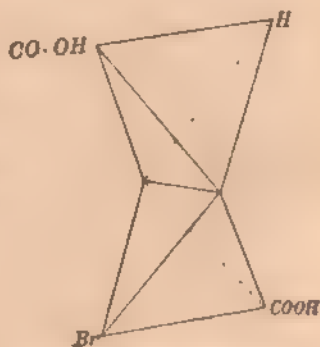
Фиг. 47. Дибромъантартич. к.



Фиг. 48. Броммалеиновая к.



Фиг. 49. Изодибромъантартич.



Фиг. 50. Бромфумароват. к.

при какихъ вращеніяхъ, октаэдровъ не совпадутъ другъ съ другомъ; это еще яснѣе видно при сравненіи фигуръ 46 и 47: послѣдняя фигура получена изъ фиг. 44 вращеніемъ верхняго тетраэдра около (вертикальной) оси фигуры, тогда какъ нижній тетраэдръ оставался неподвижнымъ. Согласно п. 53 эти схемы представляютъ изомеры. На моделяхъ (52, приложеніе) это можно разсмотрѣть, конечно, еще яснѣе. На фиг. 44—49 можно видѣть и то, что въ изокислотѣ H, Br и COOH у обоихъ углеродныхъ атомовъ расположены по порядку слѣва направо, а у другой кислоты (фиг. 47) у нижняго атома углерода также слѣва направо, а у верхняго справа направо.

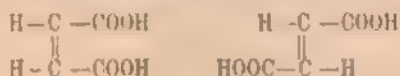
Если отнять у дибромянтарной (ф. 45) кислоты одну молекулу HBr , то получится кислота формулы $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (COOH (ф. 48), которая легко переходит в ангидрид, и поэтому должна рассматриваться, как броммалеиновая кислота.

Если отщепить HBr из изодибромянтарной кислоты (ф. 49)¹, то она переходит в кислоту, которая сама неспособна давать ангидрида, но при отщеплении воды превращается в ангидрид малеиновой кислоты (см. ниже). Следовательно, это бромфумаровая кислота (фиг. 50).

Таким образом мы видим, что принятые нами формулы строения обих кислот учитывают их химические свойства. В п. 198 мы подтвердим это на другом примере.

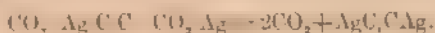
Малеиновая кислота может быть различными способами превращена в фумаровую. Это можно произвести простым нагреванием малеиновой кислоты выше ее точки плавления в течение некоторого времени: то же происходит, если малеиновую кислоту смешать при обыкновенной температуре с концентрированными галонводородными кислотами: то же получится, если концентрированный раствор малеиновой кислоты смешать с бромной водой и выставить на солнечный свет, так как в темноте реакция идет гораздо медленнее. Этиловый эфир малеиновой кислоты с годами юда превращается в эфир фумаровой кислоты. Следовательно, из этих двух кислот первая представляет неустойчивое, а вторая устойчивое видоизменение. Наоборот, фумаровая кислота при перегонке превращается в малеиновый ангидрид. О процессах, лежащих в основе этих перегруппировок, мы еще определенного представления.

При том же, что упомянутом превращении или переходе малеиновой кислоты в фумаровую при одном только нагревании можно заметить, что у одного из двух взаимных двойных связей атомов углерода происходит обмен местами между водородом и карбоксильной группой:



Ацетилендикарбоновая кислота, $\text{COOH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$.

171. Простейшим представителем двухатомных кислот с тройной связью является ацетилендикарбоновая кислота. Ее присутствие видно по ее способу образования: дибромянтарная кислота $\text{COOH} \cdot \text{CBr} \equiv \text{CBr} \cdot \text{COOH}$ обрабатывается спиртовым кали. Серебряная соль ее отдает две молекулы CO_2 и превращается в ацетиленовое серебро:



¹ Получается тем же путем из фиг. 46, как фиг. 47 из фиг. 44.

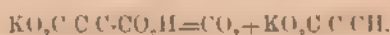
Постоянные средства непредельных кислот.

172. Также же, как у одноосновных непредельных кислот (141), постоянные средства у двухосновных непредельных кислот больше, чем у соответствующих им предельных. У янтарной кислоты $K = 0,0065$, у фумаровой 0,003 и у малеиновой 1,17. Отсюда видно, как сильно влияет расстояние карбоксильных друг от друга на силу этих кислот. Наконец, ацетилендикарбоновая кислота по ее силе подобна сильной кислоте. Следовательно, двойная и в особенности тройная связь усиливает кислотный характер.

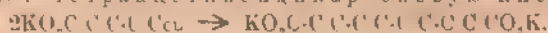
У двухосновных кислот ионизирование происходит постепенно. Сначала как бы H_2A расщепляется (ди-социирует) на H^+ и HA' и только при дальнейшем разведении происходит дальнейшая диссоциация HA' на H^+ и A'' . При этом наблюдается удивительное различие: тогда как у одних кислот вторая ионизация начинается только тогда, когда первая почти закончилась, у других кислот вторая ионизация начинается уже тогда, когда первая только что произошла на 50%. Установлено, что это явление находится в зависимости от расстояния карбоксильных между собой именно — первый водородный атом ионизируется тем сильнее, а второй напротив, тем слабее, чем ближе стоят друг к другу карбоксильные группы и наоборот.

Объяснить это явление очень легко, если мы допустим, что электрический заряд локализуется на карбоксиль. Одна из этих групп благоприятствует ионизированию на другой точно так же, как это сделала бы всякая отрицательная группа, — тем сильнее, чем ближе она стоит (178, 183). Но когда первый водородный атом ионизирован, то уже гораздо труднее отщепить водород от остатка HA' , во-первых потому что имеющееся уже в растворе ионы водорода препятствуют ионизации HA' а во вторых потому, что отрицательный заряд этой группы своим притяжением удерживает положительный ион водорода и, конечно тем сильнее чем ближе отрицательный заряд находится к атому водорода. И, наоборот, расстояние H и заряд HA' больше, то сопротивление, препятствующее второй ионизации меньше, и ионизация вследствие этого происходит легче. Отсюда следует ватем, что вторая константа диссоциации (для остатка HA' будет тем меньше, чем больше первая константа (для диссоциации H_2A на H^+ и HA'), и наоборот.

173 Двухосновные кислоты с несколькими тройными связями в молекулах получены Байером из ацетилендикарбоновой кислоты. Кислая кальциевая соль ацетилендикарбоновой кислоты при нагревании с водой легко отщепляет углекислоту и переходит в кальцевую соль пропиевой кислоты (145)



Если медное производное той соли $KO_2C \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ обработать раствором красной кровяной соли то получается Cu_2O и оба катодные остатка соединяются образуя $KO_2C \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot CO_2K$ — ди-ацетилендикарбоновую кислоту. Кислая соль этой кислоты снова легко отщепляет CO_2 и медное производное полученный таким образом одноосновной кислоты дает при обработке красной кровяной солью снова Cu_2O и тетраацетилендикарбоновую кислоту:



Эти соединения очень неустойчивы они разлагаются, например, светом.

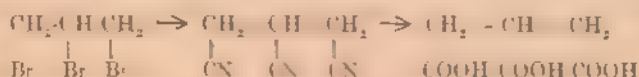
Трехосновные кислоты.

174. Кислоты с тремя карбоксильными группами у одного атома углерода неизвестны. Известны только эфиры их. (Дожиный триэтиловый эфир метантрикарбоновой кислоты, например, получается при действии хлорэтилового эфира на натриймалоновый эфир.)

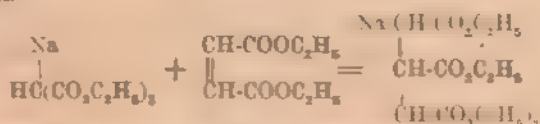


При обмыливании этого эфира одновременно отщепляется CO_2 ; следовательно, вместо окисленной трехосновной кислоты, получается малоновая кислота. Здесь мы снова встречаемся с явлением, что и в несколько отрицательных групп не могут быть связаны с одним атомом углерода для карбоксильных групп максимумом являются две, возможные у одного углеродного атома.

175. Прямой синтез кислот с тремя карбоксильными группами у различных углеродных атомов имеет ту же природу. Трикарбаллиловая кислота (192) трикарбаллиловая кислота эту кислоту получают из трибромгидрата обработкой платиновым катализатором и обмыливанием полученного трикарбаллидрида.

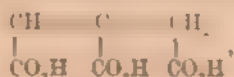


Двоеобразный синтез многоосновных кислот состоит в присоединении эфира натриймалоновой кислоты к эфирам непредельных кислот, например, фумаровой:



И здесь снова при обмыливании получают трикарбаллиловую кислоту, т. е. отщепляется CO_2 .

176. Акониговая кислота служит примером непредельной трехосновной кислоты. Ее получают на рываем из пикновой кислоты (198), при чем отщепляется вода. Акониговая кислота имеет формулу строения



так как при восстановлении она дает трикарбаллиловую кислоту.

Галоидопроизводные кислоты.

177 Галоидопроизводные кислоты могут быть получены прямо действием хлора или брома на предельные жирные кислоты. Но эта реакция идет не гладко, напротив, очень легко получают монобромкислоты, если бромом обрабатывать не самую кислоту, а ее бромангидрид.

Эту операцію производятъ, прибавляя къ кислотѣ фосфоръ и бромъ; получающійся PBr_3 обуславливаетъ сначала образованіе бромангидрида кислоты R-COBr , который при избыткѣ галогена реагируетъ далѣе.

Нѣкоторыя кислоты, напримѣръ, триметилуксусная $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$ и тетраметилантарная $(\text{COOH-C(CH}_3)_2)_2$, по этому способу не бромруются. Въ нихъ у α -атома углерода (т. е. у того, который непосредственно связанъ съ карбоксильной группой) нѣтъ водорода. Вообще, вышеуказаннымъ способомъ бромруются только тѣ кислоты, въ которыхъ у этого углероднаго атома есть еще водородъ, и получаемыя при этомъ бромпроизводныя суть α -бромкислоты. Доказать это можно, переводя ихъ въ оксикислоты, строеніе которыхъ, какъ α -соединеній, можетъ быть доказано другимъ путемъ (182).

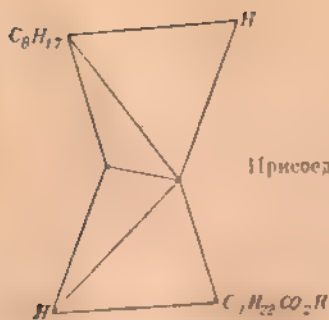
Далѣйшими способами полученія галогенсодержащихъ кислотъ являются присоединеніе галогеноводорода или галогена къ непредѣльнымъ кислотамъ и дѣйствіе галогенныхъ соединений фосфора на оксикислоты. Йодопроизводныя кислотъ часто удобнѣе получать изъ ихъ хлоропроизводныхъ нагрѣваніемъ послѣднихъ съ йодистымъ калиемъ.

178. Съ введеніемъ галогена, какъ показываютъ постоянныя диссоціаціи, кислоты становятся значительно сильнѣе:

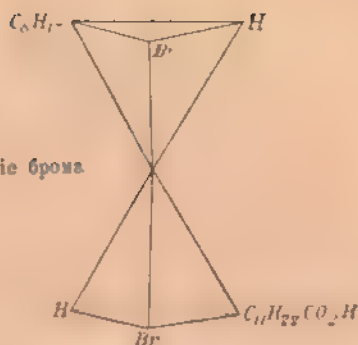
Названіе.	Формула.	K.
Уксусная к-та.	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	0,0018
Монохлоруксусная	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	0,155
Дихлоруксусная	$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	0,158
Моноіодуксусная	$\text{CH}_2\text{ICO}_2\text{H}$	0,075
Дііодуксусная	CHClCO_2H	5,14
Триіодуксусная	$\text{CI}_3\text{CO}_2\text{H}$	121
Пропіоновая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0,00134
β -Іодпропіоновая	$\text{CH}_3\text{CHICO}_2\text{H}$	0,0090

Изъ этой таблички видно, что усиливающее дѣйствіе галогеновъ на кислоты убываетъ отъ хлора къ брому и іоду, и что съ введеніемъ нѣсколькихъ атомовъ хлора кислотный характеръ сильно возрастаетъ, даѣтъ, что положеніе галогеннаго атома оказываетъ влияние, ибо въ то время, какъ іодуксусная кислота, въ которой атомъ іода находится въ α -положеніи, имѣетъ постоянную почти въ 32 раза большую, чѣмъ уксусная кислота, постоянная β -іодпропіоновой кислоты, напротивъ, только въ 7 разъ больше постоянной пропіоновой кислоты.

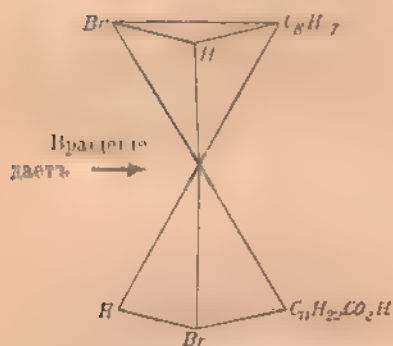
Обратно, и карбоксильная группа влияетъ на галогенъ настолько, что химическій характеръ моногалогенныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, опредѣляется положеніемъ галогена по отношенію къ карбоксильной группѣ.



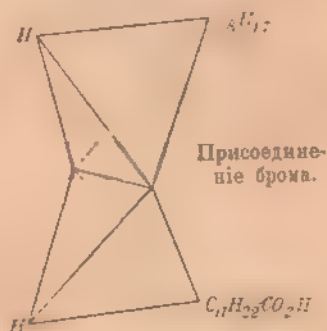
Фиг. 51. Чувствительность



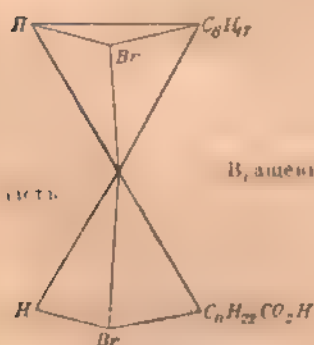
Фиг. 52. Дибромированная кислота



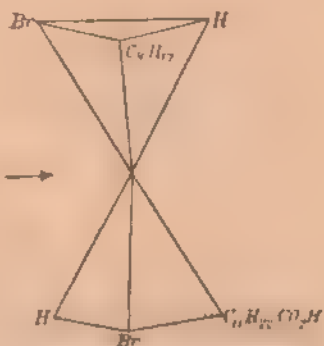
Фиг. 53. Дибромированная кислота. Оба H и Br стоятъ въ соответственныхъ положеніяхъ.



Фиг. 54. Бромированная кислота

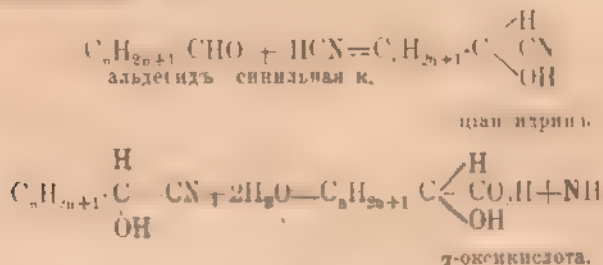


Фиг. 55. Дибромированная кислота



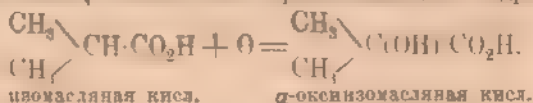
Фиг. 56. Бромированная кислота. Только одинъ H находится въ соответственномъ положеніи.

5) Присоединением синильной кислоты къ альдегидамъ или кетонамъ и обмыливаниемъ полученнаго нитрила (111); этимъ путемъ получаютъ только α -оксикислоты:



По способу, данному въ п. 177, бромпроизводная кислоты при обмѣнѣ брома на гидроксилъ даютъ оксикислоты, которые могутъ быть получены также и при помощи этой цитанидريدной реакціи; отсюда видно, что бромъ встаетъ на мѣсто α .

6) Въ кислотахъ съ третичнымъ водороднымъ атомомъ послѣдній при окисленіи KMnO_4 можетъ быть прямо замѣненъ гидроксидомъ:



С в о й с т в а.

183. Смотря по тому, вступаетъ ли оксикислота въ реакцію гидроксильной или карбоксильной группой—будутъ получены различныя соединения

Если водородъ гидроксильной группы будетъ замѣщенъ предѣльнымъ радикаломъ, то получится эфирокислота:



Такая эфирокислота такъ же не способна обмыливаться, какъ и обыкновенный эфиръ (прямой) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Напротивъ, если углеводороднымъ предѣльнымъ радикаломъ, будетъ замѣщенъ водородъ карбоксильной группы, то получается сложный эфиръ:



который можетъ обмыливаться, какъ всѣ сложные эфиры

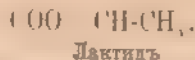
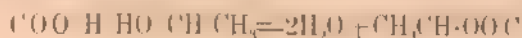
Сила всѣхъ жирныхъ кислотъ увеличивается отъ введенія гидроксила, при чемъ такъ же, какъ и въ галогенпроизводныхъ кислотъ (178), большее или меньшее удаление карбоксила отъ гидроксила оказываетъ влияние, какъ это видно по слѣдующимъ величинамъ постоянныхъ диссоціаціи K :

Названіе.	Формула.	K.
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.00180
Гликолевая (оксипропановая) к.	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	0.0157
Пропионовая к.	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	0.00134
Молочная к. (α -оксипропановая)	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$	0.0138
β -Оксипропановая к.	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	0.00311

Положение гидроксильной группы по отношению къ карбоксильной оказывает на химическія свойства то же влияние, какъ и положеніе галогена въ галоген-доксилахъ (178).

α -Кислоты при нагреваніи легко отдаютъ воду, при чемъ изъ двухъ молекулъ кислоты выделяются двѣ частицы воды такъ, что гидроксильная группа одной частицы кислоты вступаетъ въ реакцію съ карбоксильной группой другой.

Напримѣръ, молочная кислота даетъ лактиды:

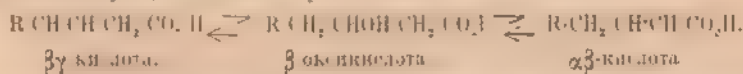


По приведенной формулѣ это двойной сложный эфиръ. Дѣйствительно, онъ обмыливается такъ же, какъ всякій сложный эфиръ (смѣнаніемъ съ водою или разведенными кислотами), и при этомъ снова переходитъ въ молочную кислоту.

β -Оксикислоты также легко отщепляютъ воду, но при этомъ даютъ непредѣльные кислоты, напримѣръ, β -оксимасляная кислота даетъ кротоновую:

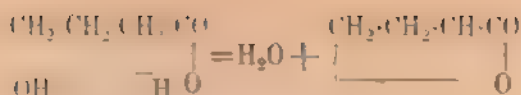


Если β -оксикислоту кристаллизуютъ съ избыткомъ HCl , раствора (даже нагрѣтаго), то она почти превращается въ соответствующіи $\alpha\beta$ и $\beta\gamma$ -оксиды. Наступаетъ слѣдующее положеніе равновѣсія.



Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ обратимой реакціей, такъ какъ, какъ это доказано Фиттигемъ, въ каждомъ случаѣ—все равно изъ какой оксикислоты мы начинаемъ получать—одно и то же положеніе равновѣсія.

Наконецъ γ - и δ -оксикислоты отщепляютъ воду съ образованіемъ внутреннихъ ангидридовъ, называемыхъ лактонами (188), напримѣръ γ -оксимасляная кислота даетъ бутиролактонъ:

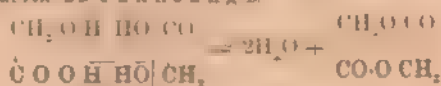


Гликолевая кислота, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$.

184 Эта кислота обрывается в своем разложении при нагревании по соединительной связи, образуя тем же способом оксалиновую кислоту. Имеем тогда:



Гликолевая кислота — твердое кристаллическое тело, плавится при 800 и очень легко разлагается на воду, окись и углекислоту. Ей характерна очень высокая растворимость в воде. При перемешивании разлагаются кристаллы кислоты, она выделяет воду и превращается в гликозиды:



Молочная кислота, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$.

185 По месту гидроксильной группы различаются α -оксипропионовая $\text{CH}_3(\text{CHOH}\text{COOH})$ и β -оксипропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{COOH})$ кислоты. Первая и представляет собою обыкновенную молочную кислоту.

Синтетическим путем α -оксипропионовую кислоту можно получить указанным в п. 182 способом. Но по большей части для ее получения идут другим путем. Некоторые виды сахара как молочный сахар, глюкоза и т. д., под действием особых дрожжевых грибов приходят в особенное брожение, которое по получаемому при этом главному продукту называется „молочнокислым брожением“. Эти дрожжевые грибки находятся между прочим и в сыре. Так как они саморазлагаются молочной кислотой когда содержание ее в растворе достигает определенной величины, то для того, чтобы провести брожение до конца, к раствору прибавляют меду, и образующаяся молочная кислота нейтрализуется, образуя кальцевую соль. Другой способ получения молочной кислоты заключается в нагревании глюкозы с раствором едкого натра.

Молочная кислота получила свое название вследствие того, что она содержится в кислом молоке, в котором она получается из молочного сахара путем молочнокислого брожения. Но слабый кислый запах кислого молока обуславливается не молочной кислотой, а эфирами летучих жирных кислот, которые при этом также образуются. Сама молочная кислота совершенно непахуча. Она находится и в других кислых (скисшихся) продуктах, напр., в кислой капусте и преслованном корме для скота.

В совершенно чистом виде молочную кислоту можно получить перегонкой еще влажной кислоты под сильно уменьшенным давлением (1 миллим.), тогда она представляет собою твердое тело, кристаллизу-

ется и плавится при $+18^\circ$. По большей же части она известна как бесцветная сиропообразная жидкость, содержащая воду и обладающая очень кислым вкусом. Если ее нагреть при обыкновенном давлении того, чтобы отогнать воду, то одновременно часть кислоты переходит в ангидрид (лактид, п. 183), что можно определить по уменьшению титра кислотности. Из ее с солей нужно упомянуть только о соли цинка, кристаллизующейся с тремя частицами воды.

Структура молочной кислоты устанавливается на основании ее синтеза из уксусного альдегида путем цианидной реакции (182,5) и по образованию ее при окислении пропигентликоля. При нагревании с разбавленной серной кислотой она разлагается на альдегид и муравьиную кислоту; то же происходит и при нагревании самой молочной кислоты. Это разложение представляет собою некоторым образом обращение гидридной реакции, многие α -оксикислоты реагируют так же.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Молочная кислота } \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \text{ содержит один асимметричный} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

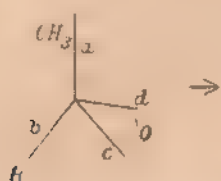
атомъ углерода. На основании соображений, изложенныхъ въ п. 53, нужно значить ожидать три оптическихъ изомера, которые и известны на самомъ дѣлѣ. Обыкновенная полученная синтетически молочная кислота представляетъ собою рацемическую смѣсь равныхъ вѣсовыхъ количествъ лѣво- и правовращающей кислоты и поэтому неактивна. Лѣво- и правовращающія вѣдвзмѣненія ея получаются изъ неактивной кислоты по способамъ, подробно описаннымъ въ п. 196. Правовращающая модификація, найденная въ мясномъ сокѣ, называется мясомолочной кислотой.

186. Неактивная молочная кислота можетъ быть получена синтетическимъ путемъ. Вообще, исходя изъ неактивного материала, нельзя получить активныхъ формъ путемъ химическихъ перестановокъ. Такъ какъ неактивная модификація состоитъ изъ равныхъ частей право- и лѣво-вращающихъ кислотъ, то обѣ онѣ должны при синтезахъ образоваться въ равныхъ количествахъ. Теперь мы стоимъ передъ вопросомъ, почему это происходитъ?

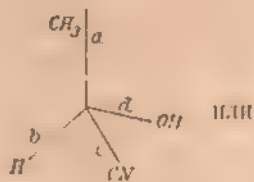
Слѣдующіе примѣры позволяютъ намъ рассмотреть это явленіе. Нитрилъ молочной кислоты получаютъ присоединеніемъ синильной кислоты къ уксусному альдегиду (182,5). Этотъ синтезъ можетъ быть представленъ указаннымъ на фиг. 57—59 образомъ.

То есть: присоединение $\text{H}-\text{CN}$ можетъ происходить двумя способами или связь с кислороднаго атома, связаннаго съ углеродомъ двойной связью, порывается и онъ остается связаннымъ только одной связью d (фиг. 58),

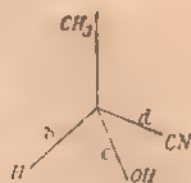
или же порывается связь d , и между углеродомъ и кислородомъ остается лишь связь e (фиг. 59):



Фиг. 57.
Углеродъ асимметрич.



Фиг. 58.
Молочная кислота



Фиг. 59
Нитриль молочной кислоты

Эти фигуры относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ, и не могутъ покрыть другъ друга: эти схемы асимметричныхъ углеродовъ и представляютъ собою правый и лѣвый нитрилы молочной кислоты. Такимъ образомъ прежде всего мы видимъ, что этими присоединеніемъ могутъ быть образованы обѣ оптически активныя модификаціи.

Принявъ во вниманіе возможность образованія обоихъ соединеній, мы увидимъ, что ихъ должно образоваться поровну, они совершенно подобны, такъ какъ положеніе d и c по отношенію къ a и b совершенно одинаково и поэтому ни одна изъ связей не имѣетъ передъ другою никакого преимущества, вследствие котораго кислородъ остался бы у нея, а не у другой связи.

Въ разсматриваемомъ случаѣ асимметричный атомъ углерода получается въ слѣдствіе присоединенія. Можетъ быть другой случай, когда асимметричный атомъ получается путемъ замѣщенія. образованіе α -бромпропионовой кислоты

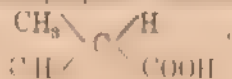
$$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{Br} \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$$

изъ пропионовой кислоты

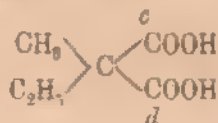
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{H} \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$$

Смотря по тому, замѣнится ли бромомъ H или Hd , будутъ получены обѣ вращающія въ противоположныя стороны кислоты (см. фиг. 57-59) возможность образованія какъ той, такъ и другой здѣсь тоже совершенно одинакова.

Третій способъ образованія асимметричнаго атома углерода даетъ примѣръ образованія метилтитлаксеновой кислоты

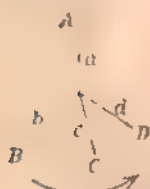


изъ метилмалоновой кислоты



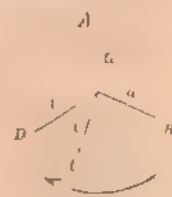
отщеплением CO_2 . Отщепление это может проходить совершенно одинаково как по связи c , так и d , так что снова получается неактивная смесь.

Если оптически активная молочная кислота — и вообще активны и соединения — подвергнуть сильному нагреванию, то они переходят в неактивное видоизменение. Для этого нужно чтобы половина активного вещества превратилась в свой оптический изомер. Для такого перехода достаточно и необходимо, чтобы две группы или атома, связанных с асимметричным углеродным атомом, обменились местами.



Фиг. 60.

в ее зеркальном отражении



Фиг. 61.

Для того, чтобы из фиг. 60 получить фиг. 61, достаточно, чтобы напримѣръ, B и D обменялись местами. Однако этого не может произойти безъ того, чтобы ихъ связь съ атомомъ углерода не перешла на одно мгновѣе, какъ бы мало оно ни было, къ чему снова происходитъ соединѣнiе, въ прежнемъ ли (B къ b и D къ d) или въ новомъ (D къ b и B къ d) порядкѣ. Принимая во вниманiе совершенно одинаковое положѣнiе b и d по отношенiю къ a и c , мы видимъ что возможность присоединѣнiя B къ b и D къ d настолько же вѣроятна, какъ и присоединѣнiе D къ b и B къ d . А если это такъ, то послѣ освобожденiя B и D должно образоваться одинаковое число лѣво- и правовращающихъ молекулъ, т. е. другими словами, соединѣнiе послѣ нагреванiя должно сдѣлаться неактивнымъ.

Въ некоторыхъ случаяхъ для того же нужно также и давленiе. Такъ Вальдъ установилъ, что правовращающiй изобутиловый эфиръ бромпропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{I}$, и еще некоторые хлористыя эстеры, связанные съ однимъ метильнымъ атомомъ углерода бромъ и йодъ обмениваютъ местами, какъ это происходитъ при или четырехъ разъ значить, а безъ столѣтiя, при давленiи представляется замѣтной величиной даже при обыкновенной температурѣ, тогда какъ, иначе говоря, при этихъ условiяхъ она въ большинствѣ такъ мала, что не можетъ быть замѣчена даже при долгихъ промежуткахъ времени, только при повышенiи температурѣ она становится замѣтной, какъ и въ вообще реакцiи, ускоряющiяся съ повышенiемъ температуръ.

187 Этиленмолочная или β -оксипропионовая кислота $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ могла бы служить примѣромъ β -оксикислотъ. Синтетически она полу-

мокселотъ въ лактоны (178), кромѣ того лактоны присоединяютъ аммиакъ, вследствие чего получаются амиды γ -оксикислотъ.

2. Двусосновныя оксикислоты.

189. Простейшей кислотой этого рода является тартро-вая кислота $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})\text{CO}_2\text{H}$, которая получается действием влажной окиси серебра на бром-малоновую кислоту. Тартро-вая кислота тверда и кристаллична, плавится при 187° , отщепляя угольную кислоту (гликолевая кислота, которая при этомъ должна была бы получиться, не отдѣляется воду и превращается въ полимеръ, глицеридъ (184).

190. Боле важная и болѣе чистая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, которая содержится въ различныхъ нефральныхъ плодахъ и лучше всего можно быть добыта изъ нефральной рыбыны. Она тверда, кристаллична, плавится при 100° и легко растворяется въ водѣ и спиритѣ. Полученная изъ плодовъ оптически активна.

Яблочная кислота представляетъ собою оксидантарную $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ кислоту, въ пользу чего существуютъ различные указанія, она, напримеръ, восстанавливается въ винтарную кислоту при нагревании съ йодоводородомъ, превращается въ монохлорантарную кислоту действиемъ PCl_5 и т. д. Спиртовые функции гидроксила доказываются ея способностью давать соединения съ уксусной кислотой, если ея этиловый эфиръ обработать хлористымъ ацетиломъ.

О получении фумаровой и малеиновой кислотъ нагреваніемъ яблочной кислоты уже (170) говорилось. Кромѣ естественной лѣвовращающей яблочной кислоты известны еще получаемая изъ правой винной кислоты правовращающая яблочная кислота и неактивная, изъ которыхъ послѣдняя фракционна кристаллизацией ея цинхониновою соли можетъ быть разложена на оба активные компонента. Структурная формула яблочной кислоты, какъ мы видѣли, содержитъ асимметрическій углеродъ.

Винныя кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

191. Известны четыре винныя кислоты одинаковаго строения, именно:



Они называются правая и лѣвая винныя, вивертная и акивиртная кислоты, оба послѣднія оптически недействительны. Приведенная формула выводится на основаніи полученія изъ дибромантарной кислоты (фумаровой или малеиновой) кислотъ \pm бромъ при кипяченіи съ серебряной соли съ водою, а также на основаніи полученія этихъ кислотъ изъ глюкозы путемъ дигидративной реакции. Конечно, при этихъ синтезахъ получаются недействительныя формы (186).

По данной формулѣ въ молекулу винной кислоты содержатся два асимметричныхъ углеродныхъ атома. Формулы такихъ соединений мы

будем обозначать $C(abc)$ $C(def)$. Группы, связанные с каждым асимметричным атомом, в этой формуле неодинаковы: в таком случае асимметричные атомы углерода являются неравнозначными. И так как группировка на каждом из этих углеродных атомов может обусловить правое и левое вращение, то в соединении с двумя неравнозначными атомами углерода возможны следующие комбинации:

	1	2	3	4
$C(abc)$	право	право	лѣво	лѣво
$C(def)$	право	лѣво	лѣво	право—

Другими словами, возможны четыре изомера, не считая тех, которые состоят из равных количеств двух изомеров (1 с 3, 2 с 4)

Если в молекуле присутствуют три неравнозначных асимметричных атома углерода, то число изомеров увеличивается т. е. становится равным $2^3=8$, так как тогда каждая из четырех вышеприведенных комбинаций соединится еще с третьей право- или лѣво-вращающимся углеродным атомом. На основании тех же аргументов мы можем прийти к заключению, что присутствие n асимметричных атомов углерода даст 2^n изомеров, совершенно не считая неактивных соединений, которые могут быть получены смешиванием попарно активных, но вращающихся в разные стороны изомеров.

Но винная кислота представляет вещество, асимметрические углероды которого связаны с одинаковыми группами, т. е. равнозначны.

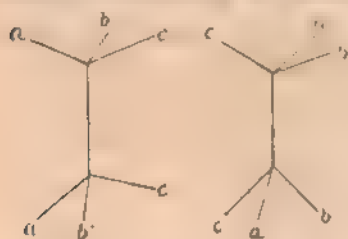
Поэтому случаи 2 и 4 тождественны, вместе с тем нужно ожидать три изомера. Так как кроме того 1 и 3 могут давать рацемическое вещество, то все число оптических изомеров будет 4, именно:

	1	2	3	4
$C(ОН)(CO_2H)$	право	право	лѣво	недѣятельная комбинация
$CH(ОН)(CO_2H)$	право	лѣво	лѣво	1 и 3

Перечисленные выше четыре кислоты $C_2H_4O_4$ по своим свойствам и соответствуют к действительности этим четырем теоретически возможным кислотам, так как правая и лѣвая кислоты могут быть выражены соответственно 1 и 3; оба углеродных атома вращают плоскость поляризации по одному и тому же направлению и поэтому усиливают действие друг друга. Оптически недѣятельная кислота 2 — антивинная кислота, так как здесь равная по величинѣ, но противоположная по направлению вращающія действия углеродных атомов уничтожают друг друга. Наконец, винная кислота — изомер 4.

Между двумя недѣятельными изомерами винной и антивинной кислотами существует важная разница. Она получается смешиваньем равных количеств правой и лѣвой винных кислот и может быть снова разложена на составные части, другая же, напротив, не может быть разложена, так как она состоит из однородных

молекулъ. Вращеніе, производимое правой и лѣвой кистями, конечно, равно по величинѣ, но различно по знаку. Здѣсь мы можемъ привести



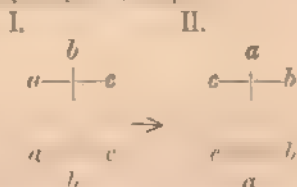
Фиг. 62

Фиг. 63.

данное Е. Фишеромъ упрощенное начертаніе пространственныхъ формулъ, которое и дальше окажетъ намъ много услугъ. Ф.ф. 62 и 63 даютъ наглядное изображеніе связанныхъ между собою атомовъ

(abc
углерода въ соединеніи (169).
Cabc

Если представить себѣ, что связи углеродныхъ атомовъ лежатъ въ плоскости чертежа, то связи *a* и *c* направлены назадъ, а *b* впередъ. Представимъ себѣ, что *a*, *b* и *c* проецируются на плоскость чертежа, при чемъ *a* и *c* направлены одновременно такъ, что линия *ac* становится перпендикулярно къ линіи соединенія, а *b* служитъ продолженіемъ ея. Тогда мы получаемъ следующую фигуру I:



Если фиг. 62 повернуть около ея вертикальной оси такъ, что направлѣнъ *a* будетъ направленъ отъ плоскости чертежа впередъ (фиг. 61) то проецированіе дастъ фигуру II которую мы получимъ изъ проекии фиг. 62, передвигая *a*, *b* и *c* на одно мѣсто.

При цѣпи изъ нѣсколькихъ углеродныхъ атомовъ (напр. изъ четырехъ) совершенно такимъ же способомъ мы получимъ фигуру проекии:

это можно увидѣть, если фигуру въ н. 169 повернуть плоскостью, въ

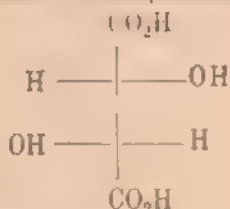
которой лежатъ линіи соединенія углеродныхъ атомовъ, перпендикулярно къ плоскости чертежа и затѣмъ проецировать ихъ указаннымъ способомъ.

Если проецируемъ фигуру изъ двухъ асимметричныхъ атомовъ углерода мы разѣдемъ изъ середины вертикальной линіи горизонтально и затѣмъ верхнюю половину повернемъ на 180° въ плоскости чертежа то получимъ тождественную трилинейку. Но II и I (0) II около асимметричнаго углерода:



такъ что оба асимметричные атома производить вращение плоскости поляризации въ одномъ направлении. Примемъ, что эта группировка соответствуетъ вращенію вправо.

Если оба углеродныхъ атома будутъ связаны (передвиженіемъ одной проекции въ плоскости рисунка), то получится фигура.

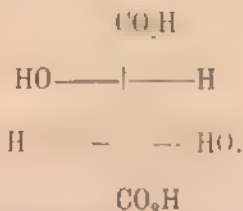


которая такимъ образомъ представляетъ собою проекционную формулу правовращающей кислоты.

У лѣвовращающей кислоты группировка на обонхъ углеродныхъ атомахъ должна быть зеркальнымъ изображеніемъ группировки въ правовращающей кислотѣ (53), т. е.



и при соединеніи ихъ проекционная формула лѣвовращающей кислоты будетъ:



Полученныя такимъ образомъ схемы правой и лѣвой винныхъ кислотъ не могутъ покрывать одна другую при передвиженіи ихъ въ плоскости чертежа; ¹⁾ значить, онѣ различны.

¹⁾ Эти проекционные формулы могутъ совпасть одна съ другою только при поворачиваніи одной изъ нихъ на 180° около линіи Н --- ОН. Но при этомъ мы вышли бы изъ плоскости проекціи, и потому такой приемъ недопустимъ. На модели можно убѣдиться, что пространственныя формулы не могутъ совпадать другъ съ другомъ.

Если кислота содержитъ право- и лѣвовращающій атомы углерода (антивинная кислота), то группировка около обоихъ этихъ атомовъ выра-
зится проэктіонными формулами:

правая

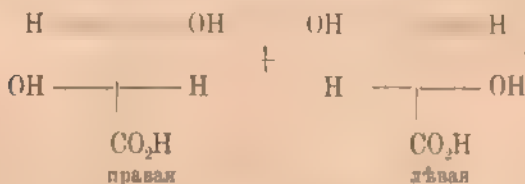
лѣвая

 CO_2H CO_2H

такъ что для самой кислоты получится формула:

 CO_2H  CO_2H

И наконецъ проэктіонная формула виноградной кислоты будетъ тогда

 CO_2H CO_2H 

Правая винная кислота.

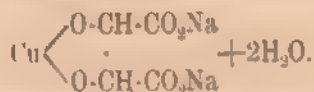
192. Кислая калиевая соль этой кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}$, трудно раство-
римая въ водѣ, находится въ соку винограда; вследствие своей еще мень-
шей растворимости въ разбавленномъ спиртѣ, она выпадаетъ при броже-
ніи этого сока вмѣстѣ съ дрожжами; въ видѣ бѣлой или красной массы
она отлагается на стѣнкахъ бочекъ и называется виннымъ камнемъ.
Очищенный кристаллизацией винный камень продается въ размолотомъ
видѣ подъ названіемъ кремортарара. Для полученія правой винной
кислоты винный камень кипятится съ соляной кислотой и изъ полученнаго
раствора известковымъ молокомъ осаждается кальціевая соль винной ки-
слоты, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Послѣ промыванія полученнаго осадка онъ разлагается
сѣрной кислотой, при чемъ выпадаетъ гипсъ, и кислота переходитъ въ
растворъ. Изъ раствора при выпариваньи получается кислота въ видѣ
большихъ прозрачныхъ кристалловъ состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (т. е. безъ кристал-
лизационной воды).

Правая винная кислота плавится при 170° , легко растворяется въ водѣ и спиртѣ и нерастворима въ эфирѣ. При нагреваніи выше ея точки плавления она переходитъ, смотря по продолжительности и высотѣ нагреванія, въ ангидриды. При болѣе сильномъ нагреваніи масса бурлитъ и начинаетъ пахнуть карамелью, а при еще болѣе сильномъ нагреваніи превращается въ антароновую кислоту.

Кромѣ кислой калиевой соли правая винная кислота даетъ еще легко растворимую въ водѣ среднюю калиевую соль и сурьмяное соединеніе состава $2[\text{KO}_2 \cdot \text{C}(\text{HOH}) \cdot \text{C}(\text{HOH}) \cdot \text{CO}_2(\text{SbO})] + \text{H}_2\text{O}$, которое въ дѣйствиіе его сильнаго рвотнаго дѣйствія называется рвотнымъ камнемъ; онъ получается при кипяченіи въ водѣ кислой калиевой соли кислоты съ окисью сурьмы. Легко растворимъ въ водѣ.

Въ присутствіи винной кислоты изъ растворовъ многихъ металлическихъ солей невозможно осадить ихъ окисей ѣдкими щелочами. Такъ, напримѣръ, въ присутствіи винной кислоты изъ солей мѣди KOH не осаждаетъ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (мѣсь сѣрникоислой мѣди, винной кислоты и ѣдкаго кали (въ избыткѣ) извѣстна подѣ названіемъ фелинговой жидкости. Последняя является весьма часто примѣняемымъ реагентомъ для опредѣленія восстановительной способности веществъ, такъ какъ восстановители выдѣляютъ изъ темно-голубого раствора фелинговой жидкости желто-красный осадокъ закиси мѣди (или гидратъ ея).

Въ этихъ щелочныхъ мѣдныхъ растворахъ гидроксиды среднихъ атомовъ углерода вступаютъ въ реакцію съ гидратомъ окиси мѣди, такъ какъ 1 мол. щелочной соли винной кислоты растворяетъ 1 мол. гидрата окиси мѣди; такія щелочномѣдныя соли винной кислоты получены и въ видѣ кристалловъ, напримѣръ, соединеніе $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Na}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, имѣющее строеніе



Въ водномъ растворѣ это соединеніе ионизируется на Na и сложный анионъ $\text{Cu} \begin{cases} \text{O-CH-CO}_2 \\ \cdot \\ \text{O-CH-CO}_2 \end{cases}$, что слѣдуетъ во-первыхъ изъ то о, что жидкость не даетъ обычныхъ реакцій на іоны мѣди, такъ какъ не выпадаетъ гидрата окиси мѣди, не смотря на то, что жидкость имѣетъ щелочную реакцію, и во-вторыхъ изъ то о, что при электролизѣ мѣдь уходитъ къ аноду.

Фелингову жидкость нельзя долго хранить и поэтому ее лучше готовить передъ самымъ употребленіемъ. Другой щелочной растворъ мѣди, употребляемый для тѣхъ же цѣлей и гораздо болѣе устойчивый, данъ Остоємъ, состоятъ изъ смеси сѣрникоислой мѣди съ кислымъ и среднимъ углекислымъ калиемъ и содержитъ растворимую двойную углекислую соль мѣди и калия.

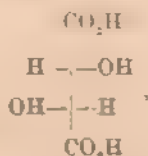
Лѣвая винная кислота.

Она получается изъ ви——равной кислоты. Кромѣ оптическихъ свойствъ, она какъ и е——— показываетъ тѣ же свойства что и правая кислота. Если эти активными солями или как обозначили все же отличаются по растворимости отъ солей правой кислоты.

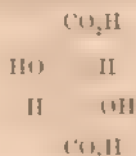
Виноградная кислота.

193 Въ п **186** мы видѣли, что оптически дѣятельная вещества нагреваемъ, превращаются въ неѣтательная, т. е. въ смѣсь равныхъ количествъ двухъ вращающихъ въ противоположныя стороны изомеровъ. Этотъ процессъ можетъ быть сильно облегченъ присутствіемъ некоторыхъ веществъ. Такъ и въ данномъ случаѣ правая винная кислота при нагревании въ теченіи 8 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ съ растворомъ фѣкаго натра становится неѣтательной. Если же ее нагревать съ одной водой, то придется нагревать гораздо дольше и до болѣе высокой температуры, чтобы произвести то же превращеніе. При этомъ получается также и антивинная кислота (**194**).

Неѣтательность объясняется тѣмъ, что половина кислоты переходитъ въ вращающій въ противоположномъ вращеніемъ. Поэтому если правой винной кислотѣ соответствуетъ схема,



то лѣво вращающая винная кислота изобразится схемою



Изъ этихъ схемъ видно, что обѣихъ группъ вслѣдствіе которыхъ одно активное соединеніе превращается въ вращающій въ другую сторону изомеръ (**186**), должны совмѣститься въ особомъ асимметричномъ углеродномъ атомѣ, если правая кислота должна превратиться въ лѣвую.

Виноградная кислота труднѣе растворяется въ водѣ, чѣмъ обѣ активныя кислоты и отличается отъ нихъ формою своихъ кристалловъ. Въ кристаллическомъ состояніи она имѣетъ составъ $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ея соли отличаются отъ соответствующихъ солей активныхъ кислотъ по содержанію кристаллизационной воды. Что она состоитъ изъ обѣихъ активныхъ кислотъ, показалъ еще Пастеръ, получивъ ее при смѣшиванья растворовъ правой и лѣвой кислотъ. Если растворы эти концентрированы, то при смѣшиванья происходитъ выдѣленіе тепла и болѣе трудно раствори-

мая винная кислота выкристаллизовывается. Наоборот, виноградная кислота может быть расщеплена на обе эти кислоты.

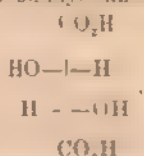
Виноградная кислота, которая въ твердомъ состоянн, какъ мы видѣли, отличается отъ правой и лѣвой винныхъ кислотъ, въ растворѣ или въ газообразной формѣ (въ видѣ сложныхъ эфировъ) состоитъ только изъ ембей обѣихъ активныхъ кислотъ; но крайнее мѣрѣ пониженіе точки замерзання ея жидкихъ растворовъ, дасть составъ ея молекулы $(C_4H_4O_6)$, и плотность пара ея сложнаго эфира, тоже указываетъ на простую, а не двойную молекулу.

Германъ рацемическии происходитъ отъ латинскаго названія виноградной кислоты, *acidum tartaricum* на которой Pasteur'омъ, впервые была подмѣчена та оптическая не дѣятельность, которая обуславливается присутствіемъ равныхъ количествъ изомеровъ, вращающихъ плоскость поляризованнаго луча въ разныя стороны.

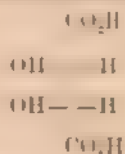
Антивинная кислота (мезовинная).

194. Эта кислота такъ же какъ и виноградная, оптически недѣтельна, но не можетъ быть разложена на дѣятельныя составныя части. Она получается вмѣстѣ съ виноградной кислотой при кипяченн правой винной кислоты въ избыткѣ натроваго щелока съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ.

Если мы обозначаемъ правую винную кислоту формулой



то найдемъ, что для образованія антивинной кислоты

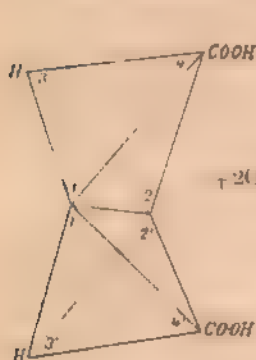


достаточно, если произвести обмѣнъ группъ только у одного асимметричнаго атома углерода то да какъ для образованія виноградной кислоты необходимо что бы переступившая группа провѣтала у обоихъ атомовъ. (См. образъ) потому, какъ при кипяченн правой винной кислоты съ растворомъ хлората натрия, такъ и при нагрѣванн ея съ разведенной солянкой кислотой сначала получается антивинная кислота, а затѣмъ уже виноградная. Потому вѣроятно, что виноградная кислота получается изъ первоначально образующейся антивинной кислоты. Только при болѣе энергичной обработкѣ правой кислоты концентрированными щелочами изъ нея прямо получается виноградная кислота.

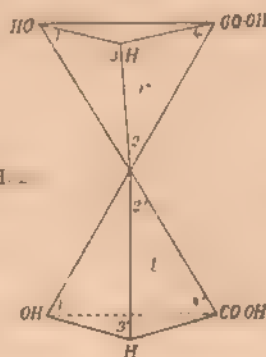
Кислая калиевая соль антивинной кислоты легче растворима въ холодной водѣ, чѣмъ соответствующія соли другихъ винныхъ кислотъ.

195 Съ изложеннымъ выше представлениемъ стереоструктуры (структуры въ пространствѣ) винныхъ кислотъ совершенно согласуется зависимость между этими кислотами съ одной стороны и кислотами fumarовой и maleиновой (170)—съ другой, именно, винную лѣвую и винную правую кислоту можно получить изъ послѣднихъ, окисляя ихъ KMnO_4 , при чемъ присоединяются двѣ гидроксильныя группы и при этомъ всегда fumarовая кислота даетъ винную лѣвую, а maleиновая—винную правую. Можно представить, что съ присоединеніемъ двухъ OH къ maleиновой кислотѣ порывается или связь 1-1' или 2-2' на фиг. 64.

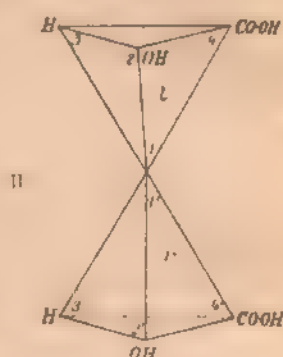
Откуда получаютъ конфигураціи для винныхъ кислотъ (ф. 65 и 66)



Фиг. 64.
Maleиновая кислота.

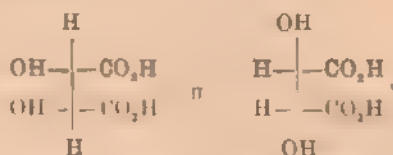


Фиг. 65.
Антивинная кислота.

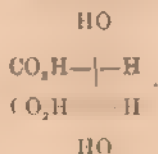


Фиг. 66.
Антивинная кислота.

или въ проекціонныхъ формулахъ:



Эти повидному различныя конфигураціи въ действительности тождественны, что легко видѣть при другомъ способѣ начертанія (191)

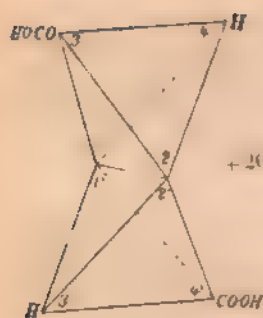
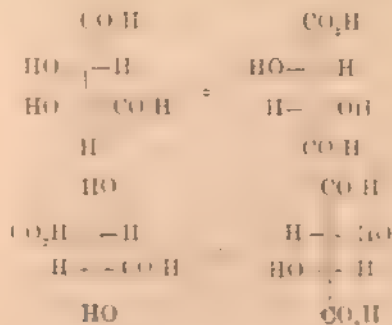


Если эту формулу повернуть въ плоскости чертежа на 180° , то она совпадетъ съ первой. При сравненіи съ схематич. 196 мы видимъ, что это конфигурація антивинной кислоты. Такимъ образомъ оказывается, что присоединеніемъ 2OH къ maleиновой кислотѣ получается антивинная кислота.

Иначе обстоитъ дѣло съ присоединеніемъ 2OH къ fumarовой кислотѣ, о чемъ дадутъ представленіе ф.ф. 67, 68 и 69.

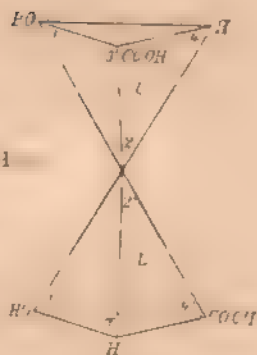
Здѣсь, смотря по тому, разрывается ли вслѣдствіе присоединенія 2OH связь 1-1' или 2-2', получаютъ двѣ конфигураціи, которыя ни при какихъ поворачиваніяхъ

яхъ не могутъ совпасть другъ съ другомъ, что еще я не видѣла слѣдующихъ проекціонныхъ формулахъ:



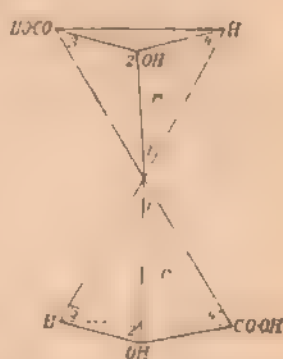
Фиг. 67.

Фумаровая кислота.



Фиг. 68.

Виноградная кислота.



Фиг. 69.

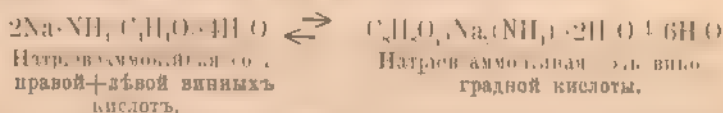
При сравненіи съ проекціонными формулами (191) мы видимъ тождество этихъ формулъ съ правой и лѣвой винными кислотами.

О рацемическихъ веществахъ и ихъ расщепленіи на оптически дѣятельныя составныя части.

196 Опытъ показалъ, что изомеры, оптически дѣятельные, по вращающей плоскость поляризаціи въ противоположныя стороны, совершенно сходны по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ: только по способности вращенія и нѣкоторымъ еще мало изученнымъ физиологическимъ дѣйствіямъ они отличаются одинъ отъ другого. У нихъ одинаковы растворимость, точки плавленія и кипѣнія, ихъ соли кристаллизуются съ одинаковымъ количествомъ молекулъ кристаллизационной воды и т. д. Поэтому разложеніе рацемическаго вещества на активныя изомеры невозможно при помощи обычныхъ способовъ, такъ какъ эти способы и основываются именно на различіи физическихъ и химическихъ свойствъ.

Пастеръ далъ три способа такого раздѣленія. Первый способъ основывается на томъ, что растворъ солей рацемическихъ кислотъ при медленной кристаллизаци выдѣляетъ отдѣльные кристаллы солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ, которые отличаются по своему виду, а поэтому могутъ быть просто отобраны другъ отъ друга. Пастеръ произвёлъ также раздѣленіе посредствомъ отбора кристалловъ натріевоаммонійной соли $C_2H_2O_4Na(NH_4) + 2H_2O$.

Познѣе Вант'Гофъ напелъ, что кристаллы солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ выдѣляются отдѣльно другъ отъ друга только при температурѣ ниже 28° , тогда какъ при высшей температурѣ кристаллизуется соль виноградной кислоты. Следовательно, точка превращенія („Неорг. Химія" п. 70) этой соли лежитъ при 28° .



На фиг. 70 изображены формы кристалловъ солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ: на рисункѣ видно, что они отличаются различнымъ



фиг. 70

Формы кристалловъ натріевоаммонійныхъ солей
винныхъ кислотъ.

положеніемъ плоскостей *a* и *b*: кристаллы относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему отраженію въ зеркалѣ: что у одного находится по правую сторону, у другого лежитъ по лѣвую, и никакими поворачиваніями они

не могутъ быть приведены къ совпаденію другъ съ другомъ.

Второй методъ отдѣленія, найденный Пастеромъ, поκειται на различной растворимости солей активныхъ кислотъ, если основаніемъ для образованія этихъ солей служить активное вещество. Если основаніе, съ которымъ соединяется правая или лѣвая кислота, оптически недвѣтельно (какъ въ соляхъ металловъ), то внутреннее строеніе молекулы кислоты не претерпѣваетъ измѣненій при образованіи соли. Конфигурація молекулъ соли, точно такъ же, какъ и молекулъ свободной кислоты, можетъ быть изображена схемами, относящимися между собою, какъ предметъ къ своему зеркальному изображенію: но конфигураціи эти измѣняются при соединеніи право- или лѣвовертяющей кислоты съ активнымъ, напр., правовращающимъ основаніемъ: тогда конфигурація молекулъ одной соли уже не является зеркальнымъ отраженіемъ другой, и такъ какъ только

зеркальная изомерия обуславливает сходство физических свойств, то вместе съ отсутствием первой исчезает и последнее. Винную кислоту, напр., легко расщепить при помощи ея цинхониновой соли, такъ какъ цинхониновая соль лѣвой кислоты трудно растворима и поэтому выкристаллизовывается раньше соли правой винной кислоты. Для раздѣленія на активные изомеры молочной кислоты пользуются преимущественно ея стрихниновыми солями и т. д.

Преобразование оптически активныхъ соединенийъ въ другія, конфигурація которыхъ не представляетъ зеркальнаго изображенія первыхъ, можетъ производиться другимъ способомъ. При кислотахъ, напримеръ, образованіемъ сложныхъ эфировъ съ оптически активнымъ спиртомъ. Тогда какъ скорость образованія эфира съ оптически недѣйствительнымъ спиртомъ для обоихъ „оптическихъ антиподовъ“ должна быть совершенно одинакова вследствие полной симметричности строения получаемого эфира, скорости эти, какъ при обыкновенныхъ изомерахъ, должны дѣлаться различными, какъ только получаемые эфиры перестаютъ быть зеркальнымъ изображеніемъ другъ друга. Дѣйствительно, Марквальдъ, нагревая рацемическую смѣсь правой и лѣвой мандельковыхъ кислотъ (357, 3) съ метиломъ (372), какъ активнымъ спиртомъ, въ течение часа до 155°, нашелъ, что не вступившая въ реакцію этерификаціи кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Точно такимъ же способомъ можетъ примѣняться и образованіе амидовъ изъ смѣси активныхъ оснований съ активной кислотой для раздѣленія этихъ оснований на ихъ составныя оптически дѣйствительныя части.

Третій способъ Пастера основывается на способности микроорганизмовъ потреблять молекулы одной конфигураціи въ качествѣ пищи. Если, напримеръ, въ очень слабомъ раствѣ молочной кислоты прибавить питательныхъ солей для бактерий и потомъ ввести въ него бактерии *Bacillus acidilacvofactici*, то недѣйствительны сначала растворъ, постепенно дѣлается все болѣе и болѣе лѣво-вращающимъ, такъ какъ бактерии разлагаютъ въ другія вещества только право-вращающую кислоту. Если ввести споры плѣневого гриба *Penicillium glaucum* въ разведенный растворъ винной кислоты, то онѣ размножаются, и остается растворъ лѣво-вращающей винной кислоты, тогда какъ первая кислота разлагается и исчезаетъ.

Принципъ этого способа одинаковъ съ принципомъ предыдущаго. Именно, организмы во время роста производятъ особенныя вещества, такъ называемыя энзимы, которыя неяснымъ еще способомъ производить разложеніе другихъ веществъ. Энзимы оптически активны, поэтому и ихъ дѣйствіе на оптически активныя дѣлать можно быть объяснено аналогично вышеуказаннымъ случаямъ.

197 Если рацемическое вещество жидко или газообразно то оно по большей части состоит из обеих антиподов, мы видели уже это на виноградной кислоте и ее эфирах (195). Если же оно кристаллично, то возможны три случая. Во-первых, кристаллы сами по себе могут быть право- и левовращающими, так что их можно разделить отбиранием. В таких случаях рацемическое вещество называется конгломератом антиподов.

Во вторых, может получиться действительное соединение право- и левовращающего видоизменения. В этом случае мы имеем рацемическое соединение. Образование его может быть сравнено с образованием двойной соли когда раствор, содержащий два соли, заставляют кристаллизоваться при определенных условиях.

И для третьего случая аналогичным является выкристаллизовывание смеси из разных растворов солей по отношению солей в отдельных кристаллах варьируется. Обыкновенно соли могут выкристаллизовываться вместе во всех отношениях, но во многих случаях отношение их друг к другу по количеству может изменять и только в определенных границах. При такой совместной кристаллизации солей получают так называемые смешанные кристаллы если такое явление происходит при оптических антиподах, то мы получаем т. е. псевдорацемические смешанные кристаллы.

Что выкристалливается из данного раствора или расплавленной массы рацемического вещества конгломерат, рацемическое вещество или псевдорацемические смешанные кристаллы, может зависеть между прочим и от температуры при которой происходит кристаллизация. Один случай мы уже изучили на паравоиницином если виноградной кислоты выше 28° из раствора этого соли выкристаллизовывается рацемическое вещество (т. е. виноградной кислоты), ниже этой температуры выпадают соли винных кислот (т. е. конгломерат).

Баку и с Ролебуш (Bakus Roozeboom) дали способ, по которому можно различать эти три категории веществ. При конгломерате это очень просто. Если приготовить насыщенный раствор чего то растворять что будет насыщен как по отношению к равновращающему так и левовращающему изomerу такой раствор, конечно оптически недействителен. Если к раствору прибавить кристаллы право или левовращающего вещества и выболтать раствор, то кристаллы уже не растворятся так как раствор насыщен и по отношению к прибавляемому веществу. Следовательно, количество растворенного вещества должно остаться то же самое и раствор, как и до того, останется недействительным. Если же мы имеем рацемическое соединение, то первоначальный раствор, насыщенный по отношению к этому соединению, может и быть недействительным по отношению к общим активным модификациям. Поэтому если прибавить к этому насыщенному раствору право или левовращающего вещества, то общее количество растворенного вещества изменится и раствор делается оптически активным. Не так просто распознать псевдорацемические смешанные кристаллы.

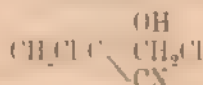
Оксикислоты высшей основности.

198. Из них должна быть упомянута только очень распространенная в растительном царстве лимонная кислота $(C_4H_4O_7 + H_2O)$, которую нашли даже в молоке. Ее получают из сока недозрелых лимонов, в котором содержится 6—7% свободной кислоты. Для вы-

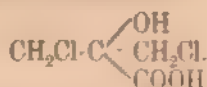
дѣленія ея изъ лимоннаго сока пользуются свойствомъ ея трикальціевой соли, легко растворимой въ холодной водѣ и нерастворимой въ горячей; свободная лимонная кислота получается обработкой ея соли слабой серной кислотой.

Другой способъ получения основывается на томъ, что она получается при броженіи изъ глюкозы или сахара подъ дѣйствіемъ двухъ плѣневыхъ грибовъ (*Citromyces Pfefferianus* и *C. glaber*).

Синтетически ее можно получить слѣдующимъ способомъ, дающимъ представление о ея строеніи. Исходятъ изъ симметричнаго дихлоридрина ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$) (162), превращая его окисленіемъ въ симметричный дихлорацетонъ. Путемъ цианидриной реакціи изъ него получаютъ:



и обмыливаніемъ послѣдняго оксинислота



Обработкой ея цианістымъ каземъ получаютъ дицианпестое соединеніе, которое, наконецъ, при обмыливаніи даетъ лимонную кислоту:



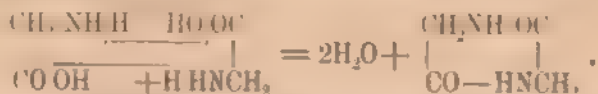
Спиртовая функция лимонной кислоты видна изъ того, что при обработкѣ ея триэтиловаго эфира хлористымъ ацетиломъ, получается ацетилпроизводное.

Лимонная кислота выдѣляется съ одной молекулой воды въ видѣ прозрачныхъ воднистаго вида кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Если водный растворъ лимонной кислоты выпаривать до тѣхъ поръ, пока температура его подымается до 140° , то при охлажденіи раствора выпадаетъ безводная лимонная кислота въ видѣ безвѣдныхъ кристалловъ съ точкою плавленія 153° . Она употребляется для приготавленія освежительныхъ напитковъ, какъ цѣлебное средство, а также применяется въ ситцепечатаніи.

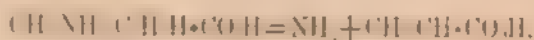
Амидокислоты.

199. Амидоки-глутамъ называется кислотой, въ которой связанъ съ углеродомъ водородъ замѣненъ амидогруппой. Она очень важна въ физиологическомъ отношеніи, такъ какъ молекулы изъ нихъ являются продуктами распада бѣлковъ, а нѣкоторыя встрѣчаются и въ природѣ. Син-

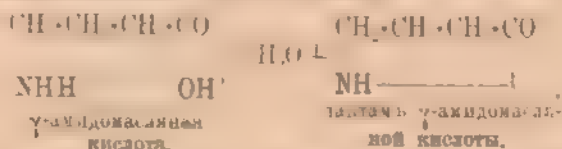
тахъ и галондокислотахъ (178 и 183). α -амидокислоты легко даютъ ангидриды (амиды кислотъ), причемъ изъ двухъ частицъ амидокислоты выделяются двѣ частицы воды:



β -амидокислоты легко распадаются, образуя аммиакъ и ненасыщенные кислоты. Такъ, напримеръ, β -амидопропионовая кислота (полученная изъ β -гидропропионовой кислоты при нагревании съ аммиакомъ) даетъ акриловую кислоту:



Наконецъ γ -амидокислоты образуютъ при такихъ же условияхъ, какъ и γ -оксикислоты, внутренние ангидриды, построенные аналогично лактонамъ и получившее название „лактамовъ“:

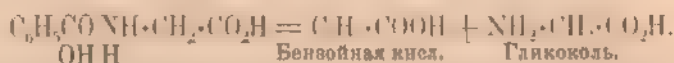


Эфиры амидокислотъ могутъ быть получены обыкновеннымъ путемъ, т. е. пропусканиемъ хлористаго водорода въ растворъ этихъ кислотъ въ абсолютномъ спиртѣ (94) (сначала при этомъ получаютъ солянокислыя соли эфировъ (напр. $\text{HCl} \cdot \text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ и солянокислый гликолевый эфиръ), такъ какъ амидогруппа въ этихъ эфирахъ обладаетъ своими обыкновенными основными свойствами. Самъ сложный эфиръ можетъ быть полученъ изъ этихъ солей разложениемъ на водѣ и дѣятельности ихъ крепкимъ растворомъ такого кали или натрия и выдѣлываньемъ жидкости эфиромъ. П. Фишеръ показалъ, что эти сложные эфиры очень удобны для отдѣленія и очистки амидокислотъ и это представляетъ большое значение для химии протеиновыхъ веществъ, такъ какъ они при дѣйствии какъ кислоты, такъ и основанія даютъ въ видѣ главныхъ продуктовъ своего распада рѣзъ амидокислотъ.

Отдѣльные члены.

200. Гликоколь, амидоуксусная кислота $\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Это соединеніе, называемое за свой сладкій вкусъ „клеевымъ сахаромъ“, можно получить изъ клея кипячениемъ его съ слабой серной кислотой или баритовой водой. Его получаютъ также изъ гингуровой кислоты, содержащейся въ лошадиной мочѣ. Последняя представляетъ собою гликоколь, въ которомъ одинъ водородъ амидогруппы замѣненъ бензильнымъ остаткомъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$; поэтому она имѣетъ формулу: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot$

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Если гиннуровую кислоту кипятить съ разбавленной серной кислотой, то она, какъ всѣ амиды кислотъ, расщепляется съ присоединеніемъ воды; въ данномъ случаѣ получаютъ бензойную кислоту и гликоколь:



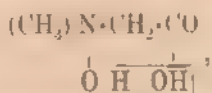
Синтетически гликоколь получается изъ монохлоруксусной кислоты и аммиака.

Гликоколь представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло, плавится при 232° , разлагается при этомъ; легко растворяется въ водѣ и не растворяется въ абсолютномъ спиртѣ.

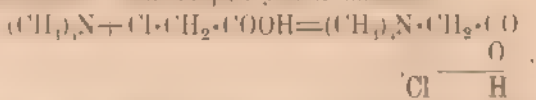
Характерной для гликоколя, какъ и для многихъ вообще амидокислотъ, солью является трудно растворимая въ водѣ и кристаллизующаяся въ темнокоричневыхъ нилахъ медная соль, получаемая кипяченіемъ раствора гликоколя съ углекислой медью; она кристаллизуется съ одной частицей воды:



Бетанинъ $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, триметильное производное гликоколя; найденъ въ соку сахарной свеклы и при фабрикаціи сахара собирается въ мѣсассѣ. Это соединеніе принимаютъ обыкновенно за внутреннюю аммонійную соль:



и это предположеніе подтверждается образованиемъ бетанина изъ триметил-аммина присоединеніемъ монохлоруксусной кислоты

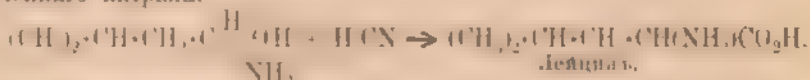


которое, вѣроятно, протекаетъ совершенно аналогично присоединенію галогенпроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ къ третичнымъ амминамъ съ образованіемъ солей аммоніиныхъ оснований. Они кристаллизуются въ большихъ кристаллахъ съ одной частицей воды, которую терять при нагреваніи до 100° , а также при стояніи надъ серной кислотой. При нагреваніи разлагается и выделяетъ пары триметиламина.

Многіе третичные амины способны давать соединенія, которыя соответствуютъ по своему строенію бетанинѣ, т. е. представляютъ собою внутреннія соли аммоніиныхъ оснований. Они вообще называются бетанинами.

А л а н и н ъ или α -амидопропіоновая кислота, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}(\text{H})(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ получается синтетическимъ путемъ при дѣйствіи NH_3 на α -хлорпропионовую кислоту.

Лейцины, α -аминоизобутилкусовая кислота $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, получается вместе съ гликокотемъ при гниении бѣлковыхъ веществъ или при разложеніи ихъ кнотами и щелочами. Синтетически получается изъ изовалерианата алдетидамміака и синильной кислоты при обмыливаньи полученнаго нитрила:



И октиризовый альдегидіаміакъ

Лейцинъ, получаемый изъ бѣлковыхъ веществъ, активенъ какъ въ отношеніи формулы, его частица содержитъ одинъ асимметричный атомъ углерода.

При разщепленіи бѣлковыхъ веществъ получается и изолейцинъ, формула котораго C_6H_{13} $\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Строеніе его доказываетъ синтезомъ изъ оптически дѣятельнаго амилового спирта, который окисляетъ въ соответствующій альдегидъ, который по способу 199,3 даетъ амидокислоту тождественную съ изолейциномъ.

Рядъ ихъ показатъ, что свѣдѣнія наша получаемыя какъ побочный продуктъ при спиртовомъ броженіи образуютъ не изъ сахаровъ, а изъ лейцина и изовалериана. Эти вещества получаютъ изъ бѣлковыхъ веществъ изъ рѣд картофеля и изъ другихъ и ходныхъ материаловъ, которые находятъ въ бродящей пшеницѣ. Именно, изъ такихъ веществъ, при обыкновенномъ сахара чистой культурой дѣлается для ривангита — пшеница получаетъ и обитизкарбонъ, а при инбавленіи пшеницына оптически дѣятельный амиловый спиртъ, представляющій собой главную составную часть сивильнаго масла. Разщепленіе амидокислоты трояками, какъо сказано спиртовое броженіе амидокислоты — идетъ по уравненію $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$. По тому же самому уравненію обрабатываютъ и другія амидокислоты и изъ жидка дрожавъ.

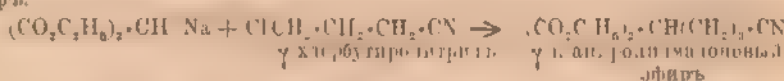
Аспарагинъ очень распространенъ въ растительномъ царствѣ, особенно въ росткахъ бобовыхъ, въ побѣгахъ шпирки и т. д. Изъ ростковъ пшеницы содержаніе его доходитъ отъ до 20—30% въ сухомъ веществѣ. Онъ долженъ разсматриваться, какъ полуамидъ (165) амидовитариной кислоты $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{H}_2\text{NH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, такъ какъ при обмыливаньи онъ переходитъ въ амидовитариновую, аспарагиновую кислоту $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{H}_2\text{NH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ структура которой можно опредѣлить при обработкѣ ея азотистой кислотой при чемъ получается яблочная кислота. Полученный изъ ростковъ аспарагинъ иногда правовращающій, но по большей части онъ кридитъ плоскость поляризации влево. Правовращающее видоизмѣненіе безвкусно, правое же сладко.

Гомологичное съ аспарагиномъ соединеніе представляетъ собою содержащійся также въ прорастающихъ сѣменахъ глутаминъ. Онъ представляетъ собою аминъ α -амидоглутаровой кислоты.

При разложеніи бѣлковыхъ веществъ кислотами, кромѣ амидокислотъ, получаютъ и диамидокислоты, которые должны быть здѣсь упомянуты.

Лизинъ $C_6H_{11}O_2N$ распадается при гниении на кадаверинъ или пентаметилендиаминъ (162); такъ какъ онъ — какъ кислота — содержитъ одну карбоксильную группу, то вследствие этого расщепленія для него становится вѣроятной формула $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{smallmatrix}$, согласно которой онъ является α - ϵ -диамидокапроновой кислотой.

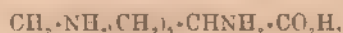
Б. Фишеръ доказалъ эту формулу синтезомъ. Натріймалоновый эфиръ (смѣшавшійся съ γ -хлорбутиронитриломъ) при чемъ получался γ -диаминопятиугольный эфиръ:



При обработкѣ азотистой этиловъ и алкогольнато натрія изъ него выдѣляется карбоксильная группа и получается азтсвая соль оксима



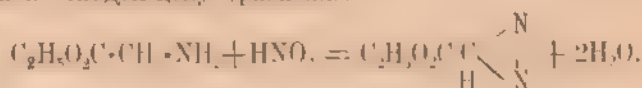
Если этотъ оксимъ востановить спиртомъ и натріемъ, то одновременно группа NOH превращается въ NH_2 и группа CN — въ CH_2NH_2 , вследствие чего получается



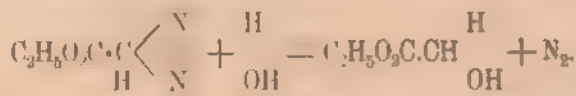
т. е. недѣятельный лизинъ.

Орнитинъ является ближайшимъ вышнимъ гомологомъ лизина онъ имѣетъ формулу $C_6H_{12}O_2N_2$ или $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2) \cdot CO_2H$, подѣйствиемъ салтерій онъ даетъ путресцинъ (тетраметилендиаминъ); см. п. 162. Структура его доказывается синтезомъ Е. Фишера (срав. п. 338).

201. Дѣйствиемъ азотистой кислоты на этиловый эфиръ глицокола Курціусъ получилъ своеобразное желтое масло съ характернымъ запахомъ, взрывающее при нагреваніи. Оно имѣетъ составъ $C_4H_6N_2O_2$. Оно образуется по слѣдующему уравненію:

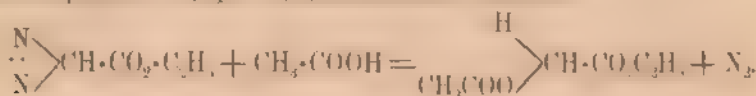


Это соединеніе получило названіе діазокусусаго эфира. Оно способно къ самымъ разнообразнымъ замѣщеніямъ свѣтъ и доказывается вышеприведенная структурная формула, относящаяся къ тремъ группамъ. Къ первой группѣ принадлежатъ тѣ же превращенія, которыя протекаютъ при выпадении азота діазогруппы. При смѣшиваніи съ разбавленными кислотами получается, напримѣръ, эфиръ глицольской кислоты:

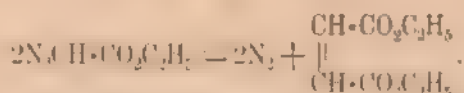


Бредигъ нашелъ, что эта реакція очень сильно ускоряется отъ каталитическаго дѣйствія водородныхъ ионовъ и на этомъ основанъ одинъ изъ чувствительнѣйшихъ методовъ открытія и количественнаго опредѣленія этихъ ионовъ.

Такимъ же способомъ получается съ соляной кислотой монохлоруксусный эфиръ и съ іодомъ двуокисный эфиръ. Съ органическими кислотами получаютъ эфиры ациди палколевой кислоты:

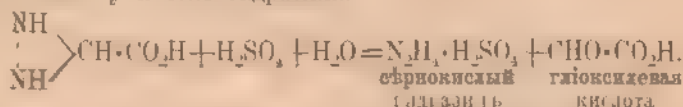


Нагрѣтый почти до точки кипѣнія diaзуксусный эфиръ можетъ и самъ по себѣ отдавать весь свой азотъ съ образованіемъ эфира фумаровой кислоты:



Вторая группа охватываетъ тѣ превращенія, при которыхъ не происходитъ выдѣленія газообразнаго азота, а происходитъ односторонній разрывъ между diaзогруппой и углероднымъ атомомъ. При этомъ получаютъ производныя пиразола.

Третья группа реакцій состоитъ въ присоединеніяхъ, при чемъ двойная связь между атомами азота превращается въ простую. Примеромъ можетъ служить присоединеніе водорода, при чемъ образуется гидразуксусная кислота, которая съ кислотами уже на холоду распадается на глиоксильную кислоту и соль гидразина:



Водородный атомъ группы CHN_2 способенъ замѣщаться металломъ. Напримеръ, натрій растворяется въ diaзуксусномъ эфирѣ съ выдѣленіемъ водорода.

Бѣлки.

202. Эти соединенія, содержащіяся въ тѣлахъ всѣхъ живыхъ организмовъ, какъ растительнаго, такъ и животнаго царства, влѣдствие своего крайне сложнаго состава представляютъ большія затрудненія изслѣдованію. Большое физиологическое значеніе этихъ веществъ видно уже изъ того, что бѣлки необходимы для питанія человека и животныхъ и что сухое вещество организма животныхъ, не принимая во вниманіе жировъ и неорганическихъ составныхъ частей, почти цѣлкомъ состоитъ изъ бѣлковыхъ веществъ. Тогда какъ при отсутствіи въ пищѣ жировъ и углеводовъ животное можетъ существовать довольно долго при отсутствіи въ пищѣ бѣлковъ оно быстро погибаетъ.

Кромѣ сложности состава бѣлки обладаютъ еще нѣкоторыми свойствами, затрудняющими ихъ изслѣдованіе. Такъ, за ничтожными исключеніями, они неспособны кристаллизоваться и ни одинъ изъ нихъ не пе-

регоиается быть разложения. Следовательно, при опытах съ бѣлками мы не можемъ пользоваться ни однимъ изъ этихъ важныхъ вспомогательныхъ способовъ для отдѣленія ихъ другъ отъ друга. При этомъ многие изъ бѣлковъ чрезвычайно измѣнчивы и въ то же время не имѣютъ рѣзкихъ различій между собою.

Подъ названіемъ протениновыхъ веществъ или бѣлковъ объединяются различныя группы веществъ, содержащихъ азотъ. Сначала мы рассмотримъ бѣлковыя вещества въ тѣсномъ смыслѣ этого слова, которыя называются также естественными бѣлковыми веществами. Какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніяхъ они часто очень сильно отличаются другъ отъ друга поэтому мы сначала рассмотримъ характерныя для бѣлковыхъ веществъ и общія всѣмъ имъ свойства.

Бѣлковыя вещества состоятъ только изъ пяти элементовъ и отличаются другъ отъ друга по своему процентному составу очень мало. Процентное содержаніе различныхъ элементовъ колеблется въ слѣдующихъ предѣлахъ:

Углеродъ	50 — 55%
Водородъ	6,5 — 7,3
Азотъ	15 — 17,6
Кислородъ	19 — 24
Сѣра	0,3 — 2,4

Особая группа бѣлковыхъ веществъ, нуклеины, содержатъ также и фосфоръ.

203. Растворы бѣлковыхъ веществъ всѣ химически активны и вращаютъ плоскость поляризаціи всегда вправо. Бѣлковыя вещества относятся къ коллоидамъ, т. е. они не диффундируютъ черезъ пористую бумагу и т. д. Этимъ свойствомъ ихъ часто пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей и другихъ диффундирующихъ примѣсей. Только очень немногія изъ бѣлковыхъ веществъ получены до сихъ поръ въ кристаллическомъ видѣ, напримѣръ, гемоглобинъ и кровавой альбумины; большинство ихъ представляютъ собою бѣлые аморфныя тѣла, которыя не обладаютъ определенной точкой плавленія, но при нагреваніи обугливаются и выделяютъ газы.

Многія бѣлковыя вещества можно отсаливать изъ ихъ растворовъ, другимъ шбтъ. Этотъ способъ представляетъ важное вспомогательное средство для распознаванія и отдѣленія различныхъ родовъ бѣлковыхъ веществъ другъ отъ друга. Отсаливаніе производится по большей части поваренной солью или сернистымъ магніемъ, слѣдуетъ отмѣтить то обстоятельство, что не только всѣ бѣлковыя, но и протениновыя вещества могутъ быть надѣло выдѣлены какъ изъ нейтральныхъ, такъ и въ кислыхъ растворахъ при насыщеніи послѣднихъ сернистымъ аммоніемъ

Естественныя бѣлковыя вещества могутъ быть постепенно драгъ за другомъ выдѣлены изъ раствора при помощи увеличенія концентрации въ растворѣ сѣрнистой кислоты (фракціонное отстаиваніе). Концентрація какаго-нибудь данной соли, при которой начинается охлажденіе данного бѣлка, настолько же характерна для послѣдняго, какъ растворимость кристаллическаго тѣла. Если отстаиваніе происходитъ при обыкновенной температурѣ, то бѣлковыя вещества не претерпѣваютъ никакихъ измѣненій, такъ какъ послѣ этой операціи они имѣютъ ту же самую растворимость, что и до нея.

Бѣлковыя вещества могутъ быть выдѣлены изъ воднаго раствора спиртомъ, при чемъ они не претерпѣваютъ никакихъ измѣненій, однако крѣпкимъ спиртомъ они свертываются. Это происходитъ также при кипяченіи съ водою. Каждое естественное бѣлковое вещество имѣетъ определенную точку свертыванія, т. е. свертывается при определенной температурѣ.

При свертываніи исчезаютъ всѣ различія въ растворимости отдельныхъ бѣлковыхъ веществъ, они становятся нерастворимыми въ нейтральныхъ растворителяхъ. Единственнымъ средствомъ перевести ихъ снова въ растворъ служитъ обработка щелочами или минеральными кислотами. При кипяченіи несорнидушагося бѣлковаго вещества въ большомъ количествѣ уксусной кислоты или раствора бѣлыхъ щелочей получаютъ совершенно одинаковый растворъ. Бѣлокъ теряетъ свойства свертываться при нагреваніи, но однако его составъ остается неизмѣненнымъ. При примѣненіи бѣдой щелочи получается такъ называемый альбуминатъ; если же кипяченіе производится съ кислотой, то получается синтонинъ (ацидальбуминъ). Альбуминатъ и синтонинъ совершенно нерастворимы въ водѣ, растворяются въ разбавленныхъ кислотахъ и щелочахъ. При нейтрализаціи растворовъ выпадаютъ.

Бѣлковыя вещества можно осадить изъ ихъ растворовъ многими реактивами, при чемъ они или свертываются или переходятъ въ нерастворимыя въ водѣ соединенія. Свертываніе производится минеральными кислотами, лучше всего азотной.

Нерастворимыя въ водѣ соединенія получаютъ при дѣйствіи солей бѣлизна, тяжелыхъ металловъ, въ особенности сѣрнистой мѣди, хлорнаго желѣза и подкисленнаго раствора суккима. Следовательно, бѣлковыя вещества являются какъ бы слабыми кислотами, дающими съ окисями этихъ металловъ соединенія похожія на соли.

Нерастворимыя соединенія бѣлковыхъ веществъ получаютъ также при дѣйствіи слабыхъ кислотъ следовательно, явный бѣлокъ одновременно проявляетъ свойства кислоты и основанія; въ этомъ отношеніи онъ

проявляет полную аналогию съ главными продуктами своего расщепления — аминокислотами. Изъ кислотъ, съ которыми бѣлокъ даетъ такія нерастворимыя соединения слѣдуетъ назвать дубильную, пикриновую, фосфорновольфрамовую и др.; такъ какъ послѣдняя кислота производитъ полное выщелачиваніе бѣлка, то ею пользуются очень часто для осаждения растворенныхъ бѣлковъ наряду съ кипячениемъ и осаждениемъ бѣлковъ при помощи спирта.

204 Существуютъ различныя реакціи окрашиванія на бѣлковыя вещества.

1) Миллоновъ реактивъ (растворъ азюбоксидной ртути содержащій азотистую кислоту) даетъ при кипячении съ бѣлковыми веществами красную свернувшуюся массу.

2) Ксантопротеиновая реакція, т. е. желтое окрашиваніе при нагреваніи съ азотной кислотой.

3) Бюретовая реакція: при прибавленіи фуксаго кали и послѣдующемъ приливаніи по каплямъ разведеннаго 12-градуса сѣрнокислой мѣди получается фиолетовое фишкетное окрашиваніе. Эта реакція получила свое названіе потому, что точно такую же реакцію даетъ бургеть (263).

Бѣлковыя вещества дѣлятся на слѣдующія группы

I. Естественныя бѣлковыя вещества:

а) альбумины къ нимъ принадлежатъ кровяной альбуминъ, яичный, молочный и мускульный.

б) глобулины: фибриногенъ, кровяной глобулинъ, мускульный, яичный, молочный, растительный и клеточный глобулинъ.

в) свертывающіяся бѣлковыя вещества: фибриногенъ, миозинъ и миогенъ.

г) нуклеоальбумины: казеинъ, вителинъ.

II. Продукты превращенія бѣлковыхъ веществъ:

а) амфинокныя бѣлковыя вещества: синтонны и альбуминаты.

б) альбумозы и пептоны.

III. Протеиды: соединенія бѣлка съ другими по большей части очень сложными тѣлами.

а) нуклеопротеиды: соединенія нуклеиновой кислоты съ бѣлкомъ.

б) гемоглобины.

в) гликопротеиды: соединенія съ углеводами (слизевыя вещества, муцины).

IV. Альбуминоиды.

Здесь мы должны сказать еще несколько словъ объ особенныхъ свойствахъ каждаго класса.

Альбумины представляютъ собою наиболее важные и легко получаемыя бѣлковыя вещества; всѣ они получены въ хорошо образованныхъ кристаллахъ и вмѣстѣ съ тѣмъ принадлежатъ къ немногимъ бѣлкамъ, о которыхъ мы имѣемъ совершенно определенное убѣжденіе, что они являются химическими индивидуумами. Они растворимы въ чистой водѣ.

Нѣтъ необходимости выдѣлять изъ нихъ нейтральныхъ растворовъ или NaCl или MgSO_4 , а также и полукислотнымъ растворомъ едкого желтаго аммонія. Этихъ они отличаются отъ глобулиновъ, которые всегда находятся вмѣстѣ съ ними.

Глобулины отличаются отъ альбуминовъ тѣмъ, что ихъ можно осаживать изъ растворовъ, и тѣмъ, что они не растворяются въ чистой водѣ. Но они растворяются въ разбавленныхъ неорганическихъ растворахъ соли и въ растворахъ слабыхъ щелочныхъ металловъ. При 30° они выдѣляются изъ раствора едкимъ натріемъ наплѣю, поваренная же соль не производитъ почтиаго осажденія. Въ кристаллическомъ состояніи глобулины не получены.

Свертывающіяся бѣлковыя вещества обладаютъ свойствомъ свертываться подъ вліяніемъ одного фермента, т. е. переходить въ промежуточное состояніе между раствореннымъ и свернутымъ.

Настоящіе альбумины а содержатъ фосфоръ и представляютъ собою кислые тѣла, они окрашиваютъ лакмусъ въ красный цвѣтъ, сами по себѣ легко растворимы въ водѣ, но растворяются очень легко въ видѣ своихъ щелочныхъ или аммоніальныхъ солей. Растворы ихъ солей не свертываются и не взмѣниются при кипяченіи.

О продуктахъ превращенія бѣлковыхъ веществъ, помещенныхъ въ группѣ IIa, выше было уже сказано. Изъ всѣхъ протеиновыхъ веществъ соединяющимся гидролизомъ можно получить продукты, обладающіе общими свойствами бѣлковыхъ веществъ, именно, нерастворимыхъ въ спиртъ и дающихъ какъ кейнтопротеиновую, такъ и биуретовую реакцію. Эти вещества называются (см. IIb) альбумоидами и пептонами. Они поддаются также при дѣйствіи желудочнаго сока на протеиновыя вещества и могутъ рассматриваться, какъ промежуточные продукты полнаго гидролитическаго расщепленія; при этомъ альбумоиды стоятъ ближе къ протеиновымъ веществамъ, а пептоны къ аминокислотамъ.

205 Къ бѣлковымъ веществамъ въ тѣсномъ смыслѣ этого слова очень близко стоятъ протеиды, подъ которыми подразумѣваютъ соединенія бѣлковъ съ другими, по большей части очень сложными, органи-

ческими соединениями. Они нерастворимы в спирте, как и сами бѣлки: почти всѣ свертываются спиртомъ.

1. **Нуклеопротеиды** называются такъ потому, что составляютъ главную составную часть клеточныхъ ядеръ. Они представляютъ собой соединения бѣлка съ фосфорной или нуклеиновой кислотами. Подъ нуклеиновой подразумеваютъ фосфорную кислоту, насыщенную отчасти основными веществами, какъ — окислительнѣ, гуанинѣ, каининѣ и т. д. Соответственно этому составъ нуклеиновъ существенно отличается отъ составъ бѣлковъ: содержание углерода доходитъ почти до 41%, водорода — до 31% и фосфора — до 5,7%.

Нуклеины обладаютъ сильно кислымъ характеромъ, они нерастворимы вѣ водѣ, растворяются вѣ гѣрыхъ щелочахъ и совершенно нерастворимы вѣ разбавленныхъ кислотахъ. Они даютъ пигментныя реакци бѣлковыхъ веществъ.

2. **Гемоглобины** представляютъ собой соединения бѣлковыхъ веществъ съ содержащими желтъ пигментами. Гемоглобинъ — красящее вещество красныхъ кровяныхъ шариковъ, онъ распадается на бѣлокъ и гематинъ. Гемоглобинъ соединяется съ кислородомъ и превращается при этомъ въ оксигемоглобинъ, который легко отдаетъ свои кислородъ и такимъ образомъ обуславливаетъ окислительный процессъ, слѣдствіемъ котораго является развитие теплоты въ животномъ организмѣ. Съ окисью углерода онъ даетъ стойкий продуктъ присоединения, который уже неспособенъ соединяться съ кислородомъ. На этомъ обстоятельстве и покоится ядовитое дѣйствіе окиси углерода. Оксигемоглобинъ при обработкѣ уксусной кислотой и поваренной солью даетъ солянокислый гематинъ, названный геминомъ, кристаллизующійся въ характерныхъ краснобурныхъ таблицахъ. Образование этихъ кристалловъ представляетъ большую важность въ судебной медицинѣ для микроскопическаго исследования даже чрезвычайно старыхъ кровяныхъ пятенъ.

3. **Гликопротеиды** — соединения бѣлковыхъ веществъ съ углеводами. Къ нимъ относятся муцины и гиалиновые вещества. Какъ и нуклеоальбумины, они обладаютъ кислотнымъ характеромъ и нерастворимы вѣ чистой водѣ, но растворимы вѣ очень слабыхъ растворахъ щелочей и известковой водѣ. Полученный растворъ нейтралитъ, имѣетъ синій видъ и не свертывается при кипячении. Въ отличіе отъ бѣлковыхъ веществъ въ гѣсномъ смыслѣ слова эти растворы не осаждаются дѣйствіемъ азотной кислоты. При кипячении съ кислотами или щелочами получаютъ съ одной стороны синтонины или пептоны, а съ другой — углеводы. Вѣдствие присутствія (не содержащихъ азота) углеводовъ, содержание азота въ муцинахъ значительно меньше, чѣмъ въ бѣлкахъ: оно достигаетъ только 11,7—12,3%.

206. Альбуминоиды отличаются от бѣлковъ въ тѣсномъ смыслѣ слова еще больше. Они содержатся только въ тѣлѣ животныхъ и всегда въ нерастворенномъ видѣ, такъ какъ они образуютъ органическую составную часть костей и эпидермы.

Различаютъ три рода ихъ: кератинъ, эластинъ и коллагенъ.

1. Кератинъ образуетъ главную составную часть эпидермы, волосъ, ногтей, копытъ и перьевъ. Онъ особенно богатъ серою (4—5%). Продукты его расщепления походятъ на продукты разложения бѣлковъ. Кератинъ даетъ съ азотной кислотой ксантопротеиновую реакцію. Этой же реакціей обусловливается окрашивание, производимое азотной кислотой на нашей кожѣ.

2. Эластинъ образуетъ эластически волокна соединительной ткани, которая во многихъ мѣстахъ тѣла соединяются въ связки. Качественный составъ продуктовъ его расщепления походитъ на составъ продуктовъ расщепления твердыхъ бѣлковъ. Въ разбавленныхъ кислотахъ и щелочахъ эластинъ совершенно нерастворимъ.

3. Коллагены представляютъ собой наиболее распространенные альбуминоиды въ нашемъ тѣлѣ. Они образуютъ между прочимъ важнѣйшую составную часть соединительной ткани и хрящей.

Во многихъ отношеніяхъ они отличаются отъ бѣлковъ въ тѣсномъ смыслѣ слова. По своему составу они отличаются отъ послѣднихъ большимъ содержаниемъ азота (17,9%). Они не содержатъ ароматическихъ ядеръ, при гидролитическомъ расщепленіи они даютъ не тирозинъ, а гликоколь, являющийся наиболѣе важнымъ продуктомъ ихъ расщепления. Вместе съ тѣмъ получаютъ генинъ, аспаргиновую и глутаминовую кислоты.

При кипяченіи съ водою коллагены присоединяютъ воду и переходятъ въ глатинъ или клей. Растворъ клея не осаждается азотной или другими минеральными кислотами, но осаждается сушею въ присутствіи соляной кислоты. Кроме того клей осаждается таниномъ. Чистый и безвѣсный костяной клей называется желатиномъ.

207 Въ низшихъ животныхъ найдены рядъ веществъ, которыя по своимъ химическимъ свойствамъ болѣе или менѣе приближаются къ коллагенамъ или даже къ эластину. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать сионинъ, главную составную часть плавинковъ; онъ гораздо устойчивѣе коллагена по отношенію къ баритовой водѣ и раствору ѣдкого натра. При полномъ гидролизѣ его кипяченіемъ съ разбавленной серной кислотой получаютъ лейцинъ и гликоколь, но не тирозинъ, чѣмъ доказывается, что онъ представляетъ собой коллагенъ.

Шелкъ при продолжительномъ кипяченіи распадается на фиброинъ, который даже при 200° не разлагается подъ дѣйствіемъ воды, и серицинъ или шелковый клей. Наконецъ можно упомянуть еще о корнинѣ, органической составной части коралловъ. При гидролитическомъ расщепленіи онъ даетъ гейнъ и ароматическія вещества неизвѣстнаго состава.

О строеніи молекулы бѣлка.

208. Попытки опредѣлить строение бѣлковой молекулы, произведенныя въ течение прошлаго столѣтія, показали что оно очень сложно. Изъ этого взгляду нѣтъ приводить крайнее разнообразіе продуктовъ расщепленія бѣлка.

При сухой перегонкѣ было получено черное масло, содержащее цѣлый рядъ азотистыхъ оснований кромѣ того образуются синильная кислота, H_2SO_4 , HCl , бензолъ и его изомеры и многія другія тѣла. При гниеніи вмѣстѣ съ аммиакомъ и ѣдроводородомъ образуются летучія жирныя кислоты (масляная и валериановая), амидокислоты лейцинъ и тирозинъ, скатолъ, птомаины, крезолъ и т. д. При сплавленіи съ бѣднымъ кали главнымъ образомъ получаютъ тѣ же самые продукты.

Описаніе производится различнымъ образомъ при чемъ опять таки выделяются HCN , нитрилы, бензойная кислота, вмѣстѣ съ цѣлымъ рядомъ летучихъ жирныхъ кислотъ.

Такимъ образомъ каждый новый приемъ даетъ все новіе и новыя продукты расщепленія и все же до сихъ поръ не удалось составить яснаго представленія о строеніи молекулы бѣлка, потому что всѣ эти попытки расщепленія даютъ въ результатъ аморфныя вещества трудно поддающіяся опредѣленію. Поэтому нужно разсматривать какъ ближайшія впередъ попытку Шютценбергера, которому удалось натрѣвывая съ баритовой водою въ автоклавѣ до высокой температуры (200°) въ печенѣ нѣсколькихъ часовъ разложить бѣлки на кристаллическія вещества. Всѣ продукты расщепленія при удаленіи барита превосходятъ всѣ изслѣдуемыя материалы; послѣднее обстоятельство можетъ быть объяснено только приобщеніемъ воды. Другими словами при дѣйствіи баритовой воды происходитъ гидролизъ бѣлка въ кристаллическія производныя.

Раздѣленіе въ высшей степени сложной смѣси полученной послѣ этой реакціи, ему не удалось исполнѣть онъ могъ выделить только нѣкоторыя трудно растворимыя вещества, какъ лейцинъ и тирозинъ. Но при помощи анализова и на основаніи свойствъ этой смѣси можно ясно показать, что она представляетъ собою смѣсь амидокислотъ. Главнымъ результатомъ бѣдѣющихъ опытовъ Шютценбергера, подтвержденныхъ

состоянии анализировать, является то, что отдельными элементами молекулы бѣлка являются аминокислоты такъ же точно, какъ монозы являются элементами полиозовъ (220). Продукты расщепления, полученные раньше, можно рассматривать, какъ продукты разложения аминокислотъ.

209 Для того, чтобы получить болѣе ясное представление о строении молекулы бѣлка, нужно знать, какое количество различныхъ аминокислотъ получается изъ опредѣленнаго рода бѣлка. Для этого сложная смѣсь аминокислотъ должна быть разложена на отдѣльныя составныя части. Это удалось Эмилію Фишеру. Такъ какъ фракціонная кристаллизациія Шютценейбертера не привела къ цѣли, то Фишеръ, переводя аминокислоты въ ихъ эфиры по способу, указанному въ п. 199, и затѣмъ разделялъ эту смѣсь фракціонной перегонкой въ разбѣженномъ пространствѣ. При помощи этихъ важныхъ исследованийъ теперь изучены слѣдующіе продукты расщепления, которые получаютъ гидролизомъ бѣлковыхъ веществъ.

1. Одноосновныя моноаминокислоты: гликоколь, аланинъ, α -аминоватерпановая кислота лейцинъ (200), фенилаланинъ.

2. Двухосновныя аминокислоты: аспарагиновая и глутаминовая (амидоглутаровая).

3. Діаминокислоты: орнитинъ, лизинъ (200); сюда можно причислить и аргининъ, получающійся присоединеніемъ цитрамидъ къ орнитину (266).

4. Аминокислоты, содержащія гидроксимѣтную группу: изъ нихъ извѣстенъ уже давно тирозинъ (357) познѣе открытъ серинъ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2\text{H}$, который синтетически можетъ быть полученъ изъ гликоле-



CO_2H (199.4), откуда выводится его структура, подтверждаемая еще тѣмъ, что онъ восстанавливается въ α -аланинъ. Затѣмъ можно назвать еще одно сложное тѣло $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, діаминотроксидекаановая кислота—продуктъ расщепленія казеина.

5. Соединенія съ замкнутой цѣвью, содержащей азотъ: сюда принадлежатъ α -пирролидинъкарбоновая кислота (названная Фишеромъ пролиномъ) и оксипирролидинъ α -карбоновая кислота (оксипролинъ). Вѣроятно гистидинъ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ и триптофанъ $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ содержатъ такую же цѣвь, хотя структура ихъ еще не установлена.

Последнее соединение характеризуется темъ, что оно даетъ съ бромной водой фиолетовый осадокъ или окрашивание.

6. Таба, содержащая сѣру: между ними наиболѣе важнымъ является цистеинъ $C_3H_7O_2NS$, вещество относительно котораго уже въ началѣ прошлаго столѣтія было установлено, что оно представляетъ главную составную часть мочевого камня. Его строение $CO_2H \cdot CHNH \cdot CH_2S \cdot SCNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$ при восстановленіи окъ переходитъ въ цистеинъ $CO_2H \cdot CHNH \cdot CH_2SH$, который при окисленіи на воздухѣ снова даетъ цистинъ. Структура цистеина доказана обрамованиемъ его изъ бензилсерина $C_6H_5(CO \cdot CH_2N)$ сплавлешемъ послѣдняго съ P_2S_5 , при чемъ группа CH_2NH превращается въ CH_2SH . Отщепленіемъ бензоила получается цистеинъ.

Нужно еще замѣтить, что Фишеръ производитъ гидролизъ кипяченемъ съ концентрированной соляной или 25%-ой сѣрной кислотами, такъ какъ оказалось, что при этихъ условіяхъ гидролизъ идетъ легче, чѣмъ съ баритовой водой.

О количественномъ, опредѣленіи продуктовъ расщепленія бѣлковъ, полученныхъ по методу Фишера (методъ сложныхъ эфировъ), мы здѣсь сообщимъ только вкратцѣ, при чемъ нужно замѣтить, что въ большинствѣ случаевъ удавалось получить не болѣе 10%, (а часто гораздо меньше) бѣлка въ видѣ опредѣленныхъ соединений: остальная часть продуктовъ расщепленія не могла быть опредѣлена вслѣдствіе крайней трудности этихъ опредѣленій.

Отдѣльными бѣлковыми веществами оказываются довольно простого состава, такъ какъ продуктами ихъ расщепленія оказывается почти исключительно одна аминокислота. Къ бѣлкамъ этого рода принадлежать казеинъ и глауинъ — вещества, полученные Росселемъ изъ яичекъ лосося и сельди и дающія при разложеніи 84,3—82,2%, аргинина. Но въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ бѣлки даютъ целый рядъ аминокислотъ и конечно въ очень различныхъ количествахъ для каждаго отдѣльнаго члена. Главную составную часть ихъ по количеству почти всегда представляетъ лейцинъ, напримѣръ, въ гемоглобинѣ, кератинѣ и эластинѣ; только въ фиброинѣ и клее, лопина гораздо меньше и первое мѣсто по количеству сушь принадлежитъ гликоколу. Изъ двусосновныхъ аминокислотъ аспаргинъ по болѣеи части встрѣчается въ ничтожныхъ количествахъ; въ казеинѣ содержится значительное количество глутамина. Тиронинъ представляетъ главную составную часть продуктовъ расщепленія фиброина вмѣстѣ съ аланиномъ и гликоколомъ. Цистинъ является важной составной частью кератина; изъ коровьей шерсти его получено около 8%. Следующая таблица даетъ нѣкоторое представленіе о составѣ бѣлковыхъ веществъ. Цифры обозначаютъ проценты:

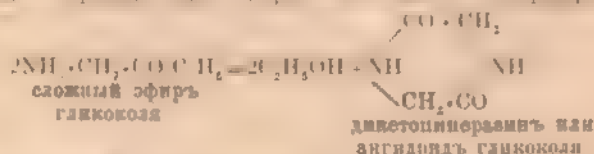
	Гемогло- бинъ	Казеинъ	Кисл	Кератинъ изъ волос	Фибринъ изъ печен.
Гликоколъ	0	0	16,5	1,7	много
Аланинъ	4	0,9	0,8	—	21
Лейцинъ	27,8	10,6	2,1	7,1	1,5
Аспарагиновая кисл.	13	1,2	0,6	—	—
Глутаминовая кисл.	1,7	10,7	0,9	3,7	—
Аргининъ	5,2	4,8	7,6	—	1
Гистидинъ	10,5	2,6	0,4	—	—
Тирозинъ	1,3	4,5	—	3,2	10
Пролинъ	2,3	3,2	5,2	3,1	—
Цистинъ	0,8	0,1	—	8	—

210. Рафини въ вопросъ о составѣ молекулъ бѣлка. Финнеръ приступилъ къ разрѣшенію проблемы, разрѣшеніе которой издавна считалось главной задачей органической химіи, а именно къ синтезу бѣлковыхъ веществъ.

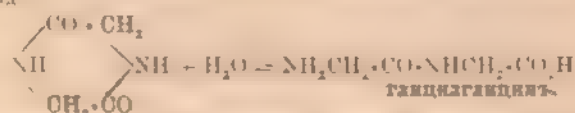
Уже давно держались убѣжденія, что амидокислоты должны быть связаны между собою „амидообразно“, какъ въ глициллицинѣ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$

$\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ гдѣ одна молекула гликоколя присоединяется къ карбоксильной группѣ другой такъ же, какъ въ амидахъ кислотъ. Но только благодаря исследованиямъ Э. Финнера это мнѣніе было подтверждено окончательно. Именно, ему удалось остатки различныхъ амидокислотъ соединить химическимъ образомъ другъ съ другомъ, причемъ получились соединения, наивысшая точка гомогенизма и очень сходныя съ естественными пептонами. Соответствующимъ имъ способомъ образования они должны имѣть вышеуказанную структуру.

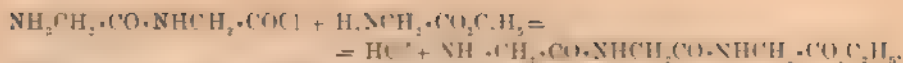
Такъ, въ подробное описание этихъ синтезовъ химическихъ металловъ дано въ послѣднемъ изданіи, однако о некоторыхъ изъ металловъ здѣсь вѣтъ времени упомянуть. Физическія свойства этихъ соединений были такъ же, какъ и у спиртовъ, сходство въ аналитическомъ анализѣ имѣло въ виду въ виду ихъ объективной температуры.



Ночь дѣлаемъ съ этими кислотами, такъ же, какъ и въ предыдущемъ, 1 моль H_2O и даемъ дипептидъ



Если дипептидъ въ растворѣ хлористаго ацетила обработать PCl_5 , то карбоксильная превращается въ (COCl) и этотъ хлорангидридъ снова можно ввести въ другую амидокислоту:



При обмыливании этого эфира получается трипептид и т. д.

Сходство этих полипептидов (именно высших) с естественными пептонами видно из следующего сопоставления свойств, которые общи тем и другим. Большинство легко растворимы в воде и нерастворимы в спирте; полипептиды и пептоны, которые трудно растворяются в воде, легко растворяются в щелочах и кислотах. Большинство их плавится только выше 200° разлагаясь на куски; они горючи и безвкусны; они осаждаются фосфорновольфрамовой кислотой, дают биуретовую реакцию, при чем полипептиды дают ее тем же интенсивнее, чем длиннее пептидная. Кипячением с концентрированной соляной кислотой в течение 3 часов они гидролизуются нацело, но при обыкновенной температуре устойчивы по отношению к щелочам; гидролизуются солями панкреатической железы. На основании всего этого Фишер рассматривает получение полипептидов, как начало синтеза естественных пептонов. Вероятно последние представляют собою смесь различных полипептидов, которые не удалось еще отделить друг от друга.

Доказательством того, что в белковых веществах аминокислоты связаны друг с другом амидобразно служат постепенное разложение пептида. Если последний обработать соляной кислотой, то образуется сериконин, который при выпадении с этой кислотой превращается в левин. Соком панкреатической железы плаз этого пептока можно выделить пирозин. Выдели с этим соединением образуется новый пептон, который дает еще биуретовую реакцию. Но если этот второй пептон обработать соляной кислотой, то эта реакция исчезает и из полученных продуктов разделения можно выделить метионин, глутамин и т. д.

211 Относительно молекулярного веса белковых веществ у нас есть некоторые сведения. Единко есть указания, что он очень высок. Были попытки определить молекулярный вес криоскопическим путем, но при этом, изоболалось очень малое понижение точки замерзания, которое к тому же можно было приписать при чистоте следов минеральных солей, содержащихся в испытуемых бѣлках и почти не поддающихся удалению. Точно так же не разрешен вопрос, не находится ли бѣлки в жидкости в коллоидальном состоянии, что делает совершенно безцельными подобные опыты, так как коллоиды не вызывают понижения точки замерзания («Теор. Хим.» п. 195).

Некоторые указания о молекулярном весе может дать содержание серы в белковых веществах. В некоторых бѣлках серы бывает до 1%. Так как в одной частице бѣлка не может быть меньше одного атома серы, т. е. 32 весовых части к 1 — серы позволяет сделать заключение, что молекулярный вес бѣлка равен 3200 при содержании одного атома серы в частице бѣлка. По содержанию железа в гемоглобине на основании подобных рассуждений мы приходим к за-

ключению, что молекулярный вѣсъ послѣдняго около 12500; точно также же и другія данныя говорятъ за то, что молекулярный вѣсъ многихъ бѣлковыхъ веществъ лежитъ около 10000.

На основаніи только что изложеннаго представленія о строеніи бѣлковыхъ молекулъ теоретически можно предвидѣть почти безконечное разнообразіе бѣлковыхъ веществъ, если даже принять во вниманіе только различіе рода и количества амидокислотъ, изъ которыхъ построены молекулы. Если мы допустимъ, что молекула бѣлка построена изъ 20 (что, конечно, очень мало) различныхъ амидокислотъ, то такую молекулу можно представить въ видѣ



гдѣ A —радикалы амидокислотъ. Если порядокъ этихъ остатковъ будетъ мѣняться, то каждая новая группировка дастъ новый изомеръ. Теорія перестановокъ доказываетъ, что количество изомеровъ будетъ: $20 \times 19 \times 18 \times \dots \times 3 \times 2 \times 1 = 2.3 \times 10^{18}$, т. е. 2.3 трилліона. Однако есть еще дальнѣйшія указанія на то, что это число должно быть увеличено. Во-первыхъ, пространственное расположеніе. Нѣкоторыя амидокислоты содержатъ асимметрическіе атомы. Если число ихъ въ молекулѣ n , то число стереоизомеровъ— 2^n . Если въ вышеприведенномъ примѣрѣ $n=10$, то каждое изъ этихъ 2.3 трилліона тѣхъ дало бы еще $2^{10}=1024$ оптически изомерныхъ формъ. Во-вторыхъ, въ амидокислотахъ можетъ содержаться группа

$\text{CO}\cdot\text{NH}$ какъ въ этой, такъ и въ ея таутомерной формѣ $\text{C}(\text{OH})\text{N}$.

Поэтому количество изомеровъ почти безгранично. Оно такъ велико, что можно допустить, что каждое живое существо (которое вѣдь всегда отлично отъ каждаго другаго) имѣетъ свои собственные бѣлки и что безконечное разнообразіе формъ, проявляемое органической природой, отчасти можетъ быть объяснено изомеріей бѣлковыхъ молекулъ.

Многоатомные альдегиды и кетоны. Галоидныя соединенія альдегидовъ и кетоновъ.

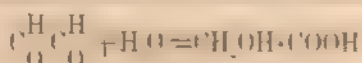
212 Притѣянимъ предположеніемъ, въ слѣдующихъ альдегидахъ въ являеіся гл. оксаль, соединеніе двухъ атомидовъ, группъ



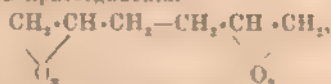
Это соединеніе получается слѣдующимъ образомъ: въ высокій стеклянный цилиндръ наливаютъ крѣпкой азотной кислоты и получаютъ съ верхушкой воды на которой въ свою очередь наливаютъ этой црѣпкой кислоты. Укло заболѣть о томъ, чтобы отдѣльные доли не смѣшались. Какъ только вода такъ и слать диффундируетъ въ воду, въ которой и слѣдуетъ хранить. Соединеніе спирта въ глицераль при одновременномъ добавленіи глицеральной и одноводной кислотъ.

Глюкозаль представляет собою бесцветную аморфную массу, которая во влажном состоянии легко растворяется в воде, но будучи высушена (в вакууме при 110—120°), очень трудно переходит в раствор. Известен полимер неизвестной величины, который, будучи растворен в воде, реагирует, как простой молекула. При перегонке полимеров с пятиокисью фосфора выделяется окрашенный в яркий изумрудно-зеленый цвет газ, который в сильно охлажденном приемнике превращается в прекрасные желтые кристаллы, исчезающие при дальнейшем охлаждении. Точка плавления этих кристаллов лежит при 15° и полученная желтая жидкость кипит при 31°. Это мономолекулярный глюкозаль, способный сохраняться только короткое время, в присутствии следов воды он быстро переходит в полимер. Это простейший представитель окрашенных соединений состоящих только из углерода, водорода и кислорода.

Строение глюкозала, как двойного альдегида, видно из того, что он соединяется с двумя частицами кислого сернистоукислого натрия и образует диоксим. Затем он дает и другие альдегидные реакции например, на образование зеркального налета серебра. При соединении два атома кислорода, глюкозаль переходит в цавелевую кислоту двойной альдегид которой он представляет собою. При обработке едким кали из глюкозала получается гликолевая кислота, при этом одна альдегидная группа восстанавливается, а другая окисляется. Можно представить, что происходит присоединение частицы воды по схеме:

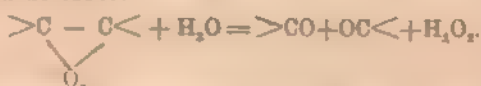


Изгарный пептид или $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ изучал Гаррье обработкой озоном глицерина $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, растворенного в хлороформе. Образуется продукт присоединения:



т. е. каждая двойная связь присоединяет одну молекулу озона. Из озонированного соединения представляет собою сиропообразную вязкую жидкость, при осторожном нагревании с водою разлагающуюся с образованием малоизученного дивальдегида.

Гаррье получил целый ряд таких соединений, при чем двойная связь, как и в танном случае всегда присоединяет O_3 , O_2 но оно очень легко разлагается по схеме:



В этих озонитах и их последующих разложениях автор мы имеем прекрасное вспомогательное средство для определения положения двойных связей. Определение это было например произведено для стериновой кислоты, при чем подтвердилась ее формула, данная в п. 144

Дикетоны.

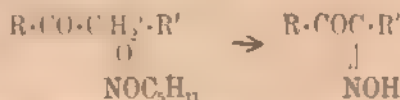
213 Способы образования и свойства этих тел различны, смотря по расположению карбонильных групп друг от друга. Известны 1-2-

дикетоны $\overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{O}$: 1-3-дикетоны $\overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{O}$: 1-4-дикетоны с группой $\overset{1}{\text{C}}\text{O} \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O}$ и выше.

1-2-дикетоны. Можно было бы думать, что эти вещества могли быть получены искусственно путем отнятия хлора из хлоранидrideв кислот при помощи металла:

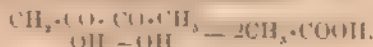


но осуществить этого не удалось. Все же удалось получить 1-2-дикетоны другим путем. Если к кетону прибавить азотигофрированное предельного углеводорода и немного соляной кислоты, то группа CH_2 превращается в группу $\text{C}=\text{NOH}$:

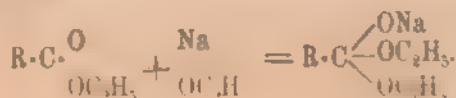


Такие соединения называются изонитрозокетонами. При кипячении с разведенной серной кислотой группа оксима отщепляется в форме гидроксиламина и образуется дикетон. Таким способом могут быть получены также соединения, которые представляют собою одновременно кетон и альдегид, кетон альдегиды, с группой $\overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \overset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{array}$

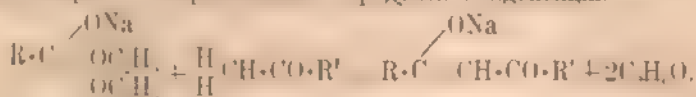
Диацетил $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ получается этим способом из метилацетона. Он представляет собою желтую жидкость с острым — ледяным — запахом и растворим в воде. Он кипит при 56° и имеет удельный вес 0.973 при 20°. Он обладает всеми свойствами вещества с двумя карбонильными группами, присоединяет 2 молекулы HNH дает моно- и диоксимы и т. д. (11 г. об. кад.) иными группами действительно стоять в нем рядом, можно доказать реакцией на перекись водорода, при чем диацетил легко переходит в ацетон в 2 мол. азотной кислоты.



1-3-дикетоны приготовляются по способу конденсации открытому Клаузену и Виллигену, который вообще может применяться для их получения. Конденсирующим средством служит этилат натрия. Если его смешать с сложным эфиром, то образуется продукт присоединения:



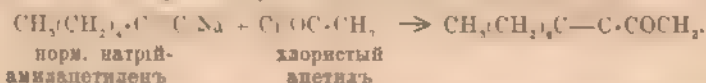
затѣмъ на этотъ продуктъ присоединения кетонъ $R_1 \cdot C(O) \cdot CH_3$, реагируетъ своей метильной группой такимъ образомъ, что отщепляются 2 молекулы спирта съ образованиемъ продукта конденсаціи:



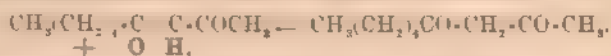
При обработкѣ этого продукта конденсаціи разведенной кислотой Na замѣняется H. При этомъ должно было бы, судя по структурной формулѣ, получиться вещество, содержащее гидроксиль у углерода съ двойной связью. Но мы уже видели (136), что такія соединения вообще неустойчивы и что группировка $C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow CH \end{array}$ почти всегда самопроизвольно пере-

ходитъ въ $C(O) \cdot CH_2$. Точно такъ же и здѣсь изъ $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow CH \end{array} \cdot C(O) \cdot R'$ получается $R \cdot C(O) \cdot CH_2 \cdot C(O) \cdot R'$, то есть 1.3-дикетонъ.

Другой способъ получения 1.3-дикетонныхъ состоитъ въ дѣйствіи хлорацетида на натриевы производныя гомологовъ ацетиленовъ:



При обработкѣ полученнаго такимъ образомъ кетона концентрированной (свѣтлой) кислотой онъ присоединяетъ воду и получается дикетонъ.



Въ этихъ дикетонахъ водородъ способенъ замѣщаться металломъ. Они имѣютъ характеръ слабыхъ кислотъ, постоянная диссоціація для $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ацетилацетона, напримѣръ, очень мала. Такъ какъ здѣсь одна метиленная группа стоитъ подъ влияшемъ двухъ отрицательныхъ остатковъ (CO), то легко допустить что способны замѣщаться металломъ водородные атомы именно этой группы. Это видно также и изъ того обстоятельство, что способны замѣщаться только два атома водорода. Если бы это свойство было присуще однороднымъ атомамъ остальныхъ метиленныхъ группъ то нельзя было бы понять, почему не всѣ шесть въ дикетонныхъ атомахъ въ послѣднихъ способны замѣщаться, такъ какъ они связаны въ водородъ совершенно симметрично.

Аналогично можно предположить, что подобныя свойства присущи и другимъ дикетонамъ, въ которыхъ метиленная группа стоитъ между двумя карбонильными группами. Такъ, напримѣръ, въ дикетонѣ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (137) при замѣщениіи водорода металломъ, замѣщаются только два атома водорода, а не шесть, какъ въ ацетилацетонѣ. Это объясняется тѣмъ, что въ дикетонѣ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ метиленная группа, стоящая между двумя карбонильными группами, находится въ такомъ же положеніи, какъ и метиленная группа въ ацетилацетонѣ.

Намъ остается только указать, что въ дикетонѣ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ метиленная группа, стоящая между двумя карбонильными группами, находится въ такомъ же положеніи, какъ и метиленная группа въ ацетилацетонѣ.

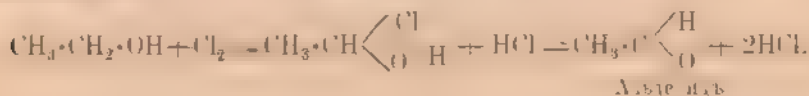
плотность паров которой была определена Кумсом, что привело к формуле $Al_2Si_2O_5(OH)_2$, в которой алюминий является трехвалентным элементом.

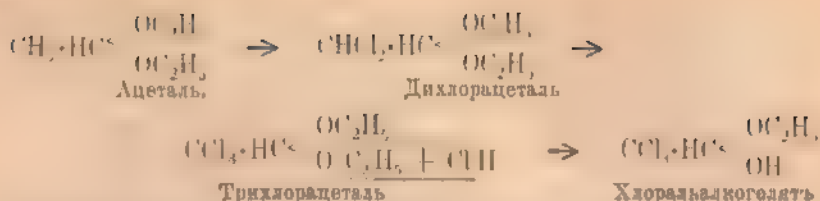
Эти металлические соединения обладают свойствами сильно отличающимися от свойств обыкновенных солей. Многие из них растворимы в безводном хлороформе и других органических жидкостях, на что неспособны настоящие соли. Их водный раствор проводит электричество только чрезвычайно слабо. Они совсем не дают или дают очень медленно обычные реакции на металлы и так же, как окисные соединения железа или алюминия, когда оловянное и касситовое очень слабо подвержены гидролитической диссоциации в водных растворах, так как диффундируют без разложения через пергаментную бумагу. Поэтому они очень похожи на плавленую ртуть, которая тоже, вследствие почти полного отсутствия диссоциации, не проявляет свойств обыкновенных солей.

1-4-дикетоны. Как! пример соединения этого класса можно назвать ацетонилцетон $(CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)$, получение которого будет дано позднее (245.4). Он представляет собою безцветную жидкость с приятным запахом, с точкой кипения 194° и удельным весом 0.970 при 21° . Из этого и из других 1-4-дикетонов можно получить соединения с замкнутой атомной цепью о чем будет сказано позднее (401—403).

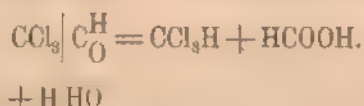
Галоидные производные альдегидов.

214. Из этих соединений большое значение имеет хлораль или трихлоруксусный альдегид $CCl_3 \cdot \overset{(1)}{CH}$, который кристаллизуется с 1 частицей воды и в этом виде под названием хлоральгидрата применяется, как особенно хорошо действующее снотворное средство. Технически хлораль получается при пропускании тщательно высушенного хлора через абсолютный этиловый спирт, который предварительно должен быть хорошо охлажден; через несколько дней реакция замедляется, тогда температура постепенно повышается сначала до 60° , а затем до 100° . Пропускание хлора продолжается до насыщения спирта. Течение реакции можно представить себе следующим образом: сначала из спирта образуется альдегид, который затем превращается последовательно в ацеталь, дихлорацеталь и трихлорацеталь. Последнее соединение переводится получающейся при этом соляной кислотой в алкоголь хлорала $CCl_3 \cdot \overset{(1)}{CH} \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$. Некоторые из названных здесь промежуточных продуктов могут быть выделены, напр., дихлорацеталь:





Конечнымъ продуктомъ хлорирования является хлоральалкоголятъ (алкоголятъ хлораля), кристаллическая масса. Изъ него при помощи концентрированной серной кислоты получаютъ хлораль CCl_3CHO въ видѣ безвѣтной маслянистой жидкости съ рѣзкимъ запахомъ. Онъ кипитъ при 97° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1.512 при 20° . Если эту жидкость обработать водою, то она съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла затвердѣваетъ въ кристаллическую массу, хлоральгидратъ, которому приписываютъ формулу $\text{CCl}_3 \cdot \text{H}(\text{OH})_2$, потому что онъ не даетъ вѣсѣль реакцій альдегида. Такъ, напримѣръ, онъ не окрашиваетъ въ красный цвѣтъ раствора фуксиносѣрной кислоты. Слѣдовательно въ этомъ соединеніи мы имѣемъ одно изъ немногихъ тѣлъ съ двумя группами OH у одного атома углерода. Структура хлорала выводится изъ того, что онъ даетъ обыкновенныя альдегидныя реакціи. Такъ, съ аммиачнымъ растворомъ серебра онъ даетъ серебряное зеркало и азотной кислотой окисляется въ трихлорууксусную кислоту. Щелочныя жидкости расщепляютъ хлораль уже при обыкновенной температурѣ на хлороформъ и муравьиную кислоту.



Такъ какъ полученный этимъ способомъ хлороформъ отличается своей чистотой, то этотъ способъ применяется для полученія врачебнаго хлороформа.

Образованіе хлороформа изъ хлорала дѣйствию щелочныхъ жидкостей дадо толчекъ къ примѣненію хлорала, какъ спазмолитическаго средства, такъ какъ можно было ожидать, что имѣющая щелочную реакцію кровь выдѣлитъ изъ хлорала хлороформъ и послѣдній такимъ образомъ образуется въ самомъ тѣлѣ. Избрѣженіе нашло, что хлораль дѣйствительно производитъ ожидаемое дѣйствіе, но постановленныя опыты показали, что дѣйствіе хлорала происходитъ не влѣдствіе образованія изъ него хлороформа, такъ какъ хлораль выдѣляется въ видѣ сложнаго соединенія въ моче (урохлаораловая кислота).

Галоидпроизводныя нетоновъ.

215. Однимъ примѣромъ этого класса тѣлъ мы уже изучили на трихлорацетонѣ $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$ (198). Прямимъ хлорированіемъ ацетона получаютъ различные замѣщенные кетоны изъ которыхъ нѣкоторые обладаютъ крайне рѣзкимъ запахомъ.

Альдегидо- и кетоноспирты (сахары).

216. Альдегидо- и кетоноспирты называются „сахарами“, если они содержат характерную группу — $\text{C}(\text{HON})=\text{O}$, т. е. карбонильную группу, связанную с углеродным атомом, с которым соединена карбоксильная группа. Сахары делятся на две главных группы. Первая охватывает те роды, которые расщепляются при гидролизе на более простые тела, обладающие всеми свойствами сахаров. Их называют *полиозами*. Вторая группа объединяет все роды, которые этим способом не могут быть расщеплены на сахара. Их называют *монозами*. С ними мы и начнем изучение.

Номенклатура монозов и их производных. Общие свойства.

217. Если монозы представляют собою альдегиды, то их называют *альдозами*; если же кетоны — *кетозами*. Для того, чтобы обозначить число углеродных атомов в частице, окончание „оза“ присоединяется к соответствующему числительному, например, пентоза, гексоза, гептоза и т. д. Представляет ли собою соединение альдегида или кетона, обозначается приставками „альдо“ или „кето“; альдогексоза, кетогексоза и т. д.

Если полиозы состоят из двух монозов минус H_2O , то их называют *диозами*, напр. гексодиоза, если они построены из двух молекул гексозы; если они состоят из трех мол. монозы минус $2\text{H}_2\text{O}$, то носят название *триозов*, напр. гексотриоза и т. д.

Альдоны, как альдегиды, окислением превращаются в соответственные одноосновные кислоты. Напр., из пентозы получают одноосновную пентоновую кислоту, из гексозы — гексоновую. Но окисление может идти и дальше, общая формула альдоны $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n(\text{C}(\text{HON})=\text{O})_{n-1}$ (см. выше) группа $\text{C}(\text{HON})=\text{O}$ может быть всегда окислена в карбоксиль, при чем получается двухосновная кислота. Кетозы, конечно, дают при окислении кислоты с меньшим числом атомов углерода в частице.

При восстановлении (присоединение двух атомов водорода) из альдозы и кетозы получают соответствующие спирты, из гексозы при восстановлении получается гексит, из пентозы — пентит и т. д.

218. Известны 4 реакции, которые присущи всем монозам; две из них характерны также и для альдегидов (**116**).

1) При нагревании с аммиачным раствором серебра получается серебряное зеркало.

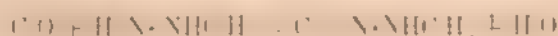
2) При нагревании с щелочными монозы окрашиваются сначала в желтый, потом в бурый цвет и осмоляются.

3) Щелочной раствор мёда (Фелинга или Осгана, **192**) восстанавливается им при нагревании.

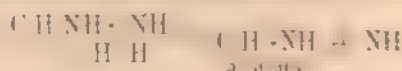
4) Нагрѣтый въ разведенной уксусной кислотѣ съ избыткомъ фенилгидразина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$), онѣ даютъ желтый, мелкокристаллическій нерастворимый въ водѣ осадокъ — озазонъ. Образование озазона протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

Какъ выше было указано, для сахаровъ характерна группа $\text{C}\cdot\text{NOH}$ —CO—.

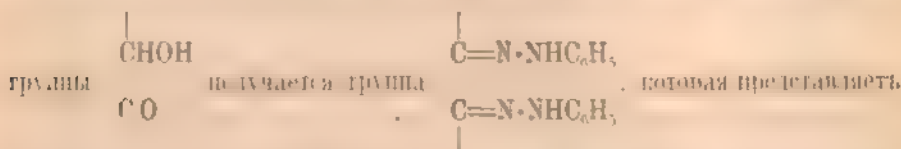
Въ п. 112 было уже объяснено дѣйствіе фенилгидразина на карбонильную группу: при отщепленіи воды получается гидразонъ



Здѣсь одновременно дѣйствуетъ вторая молекула фенилгидразина на группу $\text{C}\cdot\text{NOH}$ въ то время, какъ послѣдняя отдаетъ два атома водорода, которые расщепляютъ молекулу фенилгидразина на аммиакъ и анилинъ



Этимъ выделяемъ два атома водорода группа $\text{C}\cdot\text{NOH}$ превращается въ карбонильную $\text{C}\cdot\text{O}$, которая затѣмъ реагируетъ съ третьей молекулой фенилгидразина образуя гидразонъ. Такимъ образомъ изъ



характерную группу озазона. Подѣле будетъ показано (222), что оба остатка фенилгидразина дѣйствительно присоединяются къ соседнимъ атомамъ углерода. Озазоны имѣютъ большое значеніе для распознаванія монозовъ, такъ какъ монозы очень плохо растворяются въ водѣ и въ присутствіи другихъ веществъ, напримеръ солей, кристаллизуются чрезвычайно трудно, вследствие чего и не могутъ быть выдѣлены изъ ихъ растворовъ. Осажденіемъ трудно растворимыхъ въ водѣ озазоновъ можно выдѣлять монозы изъ водныхъ растворовъ. Затѣмъ опредѣленіемъ точки плавленія можно распознать озазонъ, какой монозы находится въ нашихъ рукахъ, такъ какъ перекристаллизацией изъ раствора нитрида мы можемъ получить озазоны въ очень чистомъ состояніи.

Структура монозовъ.

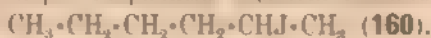
219 Теперь мы покажемъ строеніе альдотексоловъ, если оно извѣстно, то тѣмъ самымъ одновременно даются структурныя формулы остальныхъ

моноты, так как последние стоятъ въ генетической связи съ гексозами. Структура дается следующими фактами:

1) Молекулярная формула гексозъ $C_6H_{12}O_6$.

2) Въ ихъ формулѣ находится карбонильная группа, такъ какъ они представляютъ собою альдегиды или кетоны, что видно по вышеприведеннымъ реакціямъ, именно окисленію ихъ въ кислоты, восстановленію въ спирты, по альдегиднымъ реакціямъ и кроме того по способности присоединять синильную кислоту.

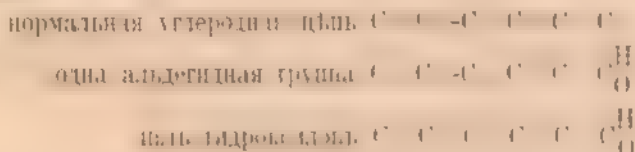
3) Въ известныхъ намъ гексозахъ имѣется нормальная цепь изъ шести атомовъ углерода, такъ какъ послѣ восстановления ихъ въ гексаны, послѣдніе при дальнѣйшемъ восстановленіи доводоородомъ при высокой температурѣ даютъ норм. вторичный іодистый гексилъ



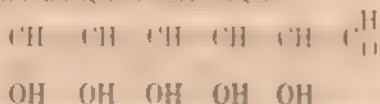
Структура этого іодистаго производнаго показываетъ, что оно въ соотвѣтствіи съ цепью изъ шести атомовъ углерода, а въ нормальн. цепяхъ атомы ацетона $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(=O) \cdot CH_2 \cdot C(=O) \cdot CH_3$ такъ какъ эти кетоны при дальнѣйшемъ окисленіи даютъ я-масляную и уксусную кислоты).

4) Гексозы содержатъ пять гидроксильныхъ группъ. Если ихъ нагрѣвать съ ан. гидридомъ уксусной кислоты (и небольшимъ количествомъ уксуснокислаго натрія или хлористаго цинка), то получается пентаацетильное производное.

Эти факты приводятъ къ следующей структурной формулѣ альдогексозы:



Остаются еще пиними шесть вторичныхъ атомовъ по молекулярной формулѣ $C_6H_{12}O_6$, которымъ тоже находится мѣсто, если предположить, что все углеродные атомы эти соединены между собою простою связью, следовательно формула альдогексозы будетъ



Совершенно аналогично находимъ для кетогексозы



причемъ мѣсто группы CO определяется окисленіемъ (222, 2)

Въ этой формулѣ нѣсколько произвольно только распределение гидроксильныхъ группъ (а выдѣлѣть съ тѣмъ и атомы водорода) между углеродными атомами, такъ какъ въ подтвержденіе это руководящимъ прин-

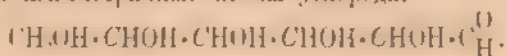
циномъ, можетъ служить только общее правило и т. п. **155.** что каждый углеродный атомъ обыкновенно связывается только съ одной гидроксильной группой. Что въ моносахъ не существуетъ двухъ гидроксильныхъ группъ, связанныхъ съ однимъ углероднымъ атомомъ, можетъ быть доказано точнее съдѣющимъ образомъ: при восстановленіи гексозы ($C_6H_{12}O_6$) въ гекситъ ($C_6H_{14}O$) присоединяются два атома водорода. Это присоединение можетъ происходить только по мѣсту двойной связи кислороднаго атома. Следовательно, и въ полнечномъ гекситѣ должны были бы быть двѣ гидроксильныя группы, связанныя съ однимъ углероднымъ атомомъ, если это имѣло мѣсто въ гекситѣ. Но тѣла, содержащія двѣ гидроксильныя группы у одного углероднаго атома, обладаютъ свойствами альдегидовъ или кетоновъ, такъ какъ они легко отщепляютъ воду и переходятъ въ альдегиды или кетоны (**214**). Но гекситы — соединенія исключительно спиртового характера и не даютъ никакихъ реакцій, характерныхъ для альдегидовъ или кетоновъ. Следовательно, они не содержатъ двухъ группъ OH у одного атома углерода — значитъ, этого не должно быть и въ гексозахъ.

Существованіе трехъ гидроксильныхъ на конечномъ углеродномъ атомѣ тоже невозможно. Такия вещества, если бы они получались, должны бы отщеплять частицу воды и переходить въ кислоты. — $\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ (86).

Между тѣмъ монозы совершенно не имѣютъ кислотныхъ свойствъ, ихъ водные растворы не проводятъ электрическаго тока, тогда какъ для кислоты съ такимъ большимъ количествомъ гидроксильныхъ группъ слѣдовало бы ожидать гораздо болѣе высокаго константы диссоціаціи, чѣмъ для соответствующихъ предѣльныхъ жирныхъ кислотъ съ одинаковымъ числомъ атомовъ углерода (**183**).

Однако извѣстны соединенія углерода съ основными, наиримѣръ съ извѣстью или стронціемъ (такъ называемые сахаразы). Поэтому ихъ нужно разсматривать какъ алкооляты.

Слѣдовательно, для альдогексозъ остается только вышеприведенная формула. Такъ какъ приведенный способъ доказательства строенія годенъ для всѣхъ монозъ, то всѣ онѣ должны имѣть одинаковую структурную формулу. Следовательно, ихъ изомерія должна быть изомеріей пространственной (стереоизомеріей); это возможно и на самомъ дѣлѣ, такъ какъ структурная формула имѣетъ асимметричные углеродные атомы: альдогексоза имѣетъ ихъ четыре, вследствие чего нужно ожидать $2^4 = 16$ оптическихъ изомеровъ, въ нижеслѣдующей формулѣ показаны наклоннымъ шрифтомъ асимметричные атомы углерода:

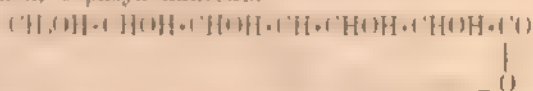


дотидь. Полученная из акролеина глюкоза назыв. акрозой. Акроза также представляет собой составную часть формозы, она оптически недетальна, как и все вещества, полученные чисто синтетическим путем.

5. Наконец есть еще один важный метод, посредством которого из одной альдозы можно получать другую, содержащую одним атомом углерода больше. Альдоглюкоза может, напр., присоединять синильную кислоту и этот продукт присоединения при обмыивании дает одноосновную кислоту с 7 атомами углерода:



Гидроксильная группа γ этой кислоты легко реагирует с карбоксильной группой, образуя лактонъ:



Эти лактоны при помощи натриевой амальгамы в водном растворе восстанавливаются в соответствующие альдегиды, альдозы.

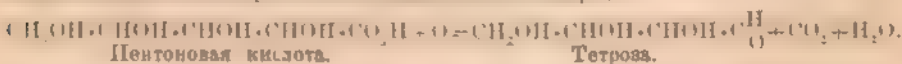
Большое значение этого синтеза—ясно. Поперемѣннымъ применением присоединения синильной кислоты и восстановлением лактона можно шаг за шагом, говоря теоретически, построить альдозы с произвольно большим числом углеродных атомов. Из альдоглюкозы, напр., получается гептоновая кислота, лактон которой восстанавливается в гептозу. Гептоза может быть переведена в октозу и т. д. Этим способом удалось получить монозы (9 атомов углерода).

1. Более подробное описание моноз.

Тетрозы и пентозы.

221 О болах и трозах было уже вкратце говорено

Тетрозы, монозы, получая обработкой сильной кислоты в форме их ватяных солей держатся в растворе в присутствии углекислого железа при комнатной температуре как незначительные количества.

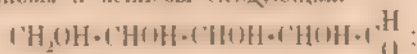


Таким же самым способом из глюкозы можно получить пентозы.

Известны различные пентозы. Из них мы рассмотрим здесь ближе арабинозу и ксилитозу. Полупанозных пентоза встречается во многих растениях. Арабиноза получается из арабского гумми и вишневого клея кипячением с разведенными кислотами; рацемическая арабиноза содержится также при так называемом сахарном мочеизнурении в моче. Ксилитоза (древесный сахар) получается таким же путем из отрубей, дерева соломы и в особенности из скорлупок

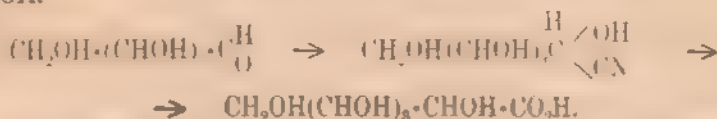
абрикосовых плодов и т. д. Пентозаны находятся в одревесневших клетках в сопровождении лигниновых веществ. Арабиноза хорошо кристаллизуется, плавится при 160° и обладает сладким вкусом; ее озавон плавится при 157° . Ксилоза также хорошо кристаллизуется и ее озавон плавится при 160° .

Формула арабинозы и ксилозы следующая:



следовательно это альдозы.

Их структуру можно определить при умѣренномъ окисленіи бромной водой, при чемъ получаются арабионовая и соответственно ксилоновая кислоты, обѣ съ формулой $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{C}(\text{HON}))_3\text{CO}_2\text{H}$. Эти кислоты представляютъ собою, следовательно, стереоизомеры. При сильномъ окисленіи изъ обѣихъ получается триоксиглутаровая кислота $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{C}(\text{HON}))_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (доказательство структурной формулы — восстановление въ глутаровую кислоту); кислота изъ арабинозы оптически активна, изъ ксилозы — недѣятельна; поэтому и здѣсь нужно допустить стереоизомерию. При восстановленіи пентозъ получаютъ стереоизомерные пятиатомные спирты, арабитъ и, соответственно, ксилитъ. При помощи синтеза синильной кислотой пентозы могутъ быть переведены въ гексозы, что служить доказательствомъ того, что и въ пентозахъ дѣль углеродныхъ атомовъ нормальна и съ каждымъ углероднымъ атомомъ связана только одна группа OH:



Лактоизъ первоначально получасмой гексоновой кислоты восстанавливается въ гексозу. Обѣ названныя пентозы представляютъ собою, следовательно, стереоизомеры. Онѣ содержатъ три асимметричныхъ углеродныхъ атома и оптически дѣятельны.

Пентозы даютъ обѣихъ реакции, по которымъ ихъ легко распознать и отличить отъ гексозъ. При кипяченіи съ разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты только пентозы дадутъ попельный лактъ, иначе говоря фурфуролъ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (401), которое при смѣшаніи съ концентрированнымъ и соляной кислотой образуетъ три кристаллическихъ

Дѣйствительно, лактъ образуется изъ пентозъ, а не изъ гексозъ. Значитъ, изъ лактъ — доказательство, что въ пентозахъ — какъ и въ гексозахъ — каждая углеродная группа связана только съ однимъ углероднымъ атомомъ. Дѣйствительно, гексозы при кипяченіи съ разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты образуютъ глюко-лактоны, а не лактъ.

Гексозы.

222 Гексозы представляютъ собой альдозы, состоятъ изъ шести углеродныхъ атомовъ, плохо кристаллизуются и не обладаютъ сладкимъ вкусомъ. Онѣ

Легко растворяются в воде, трудно в спирте и совершенно нерастворимы в эфире. Все альдоны стереоизомерны (219), и поэтому продукты их окисления, одноосновные и двухосновные кислоты, должны быть также стереоизомерны.

1. Глюкоза, виноградный сахар ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$) встречается во многих растениях в больших количествах, напр. в соку винограда и других сладких фруктах. Затем она находится в мочѣ при сахарной болезни, а в ничтожных количествах и в нормальной мочѣ. Глюкоза может быть получена из многих источников, такъ напр., тростниковый сахар при гидролизѣ (который в этомъ случаѣ называется также инвертацией (227)) даетъ смесь глюкозы и фруктозы (инвертного сахара), крахмальная мука также даетъ глюкозу. Изъ крахмальной муки глюкоза получается техническимъ путемъ посредствомъ кипячения съ разбавленными кислотами. Ее можно перекристаллизовывать изъ воды или спирта. Перекристаллизованное изъ метилового спирта вещество безводно и плавится при 146° . Въ п. 47 было уже упомянуто, что глюкоза легко приходитъ въ броженіе, при чемъ, главнымъ образомъ, получаются спирт и углекислота. Глюкоза вращаетъ плоскость поляризации вправо. Синтетическимъ путемъ получены также лѣво-вращающая и недѣятельная глюкоза. Правовращающая глюкоза отмѣчается буквой *d* (*dexter*) лѣво-вращающая *l* (*laevus*) и недѣятельная *i* (*inactivus*); следовательно *d*-глюкоза, *l*-глюкоза, *i*-глюкоза.

Условно все другія монозы по значенію изъ *l* или *d*-гексозы, такъ и в тѣхъ случаяхъ, когда онѣ вращаютъ плоскость поляризации не въ ту сторону, куда показываютъ эти буквы отмѣчать значками *d*, *l* или *i*. Обыкновенная вѣво-вращающая фруктоза, напр. получаемая изъ *d*-глюкозы влѣдствіе ея генетической связи имѣетъ отъ *d*-глюкозы обозначается, какъ *d*-фруктоза. Этотъ же методъ классификаціи применяется къ оксидамъ экскисовымъ кислотамъ и вообще ко всемъ производнымъ.

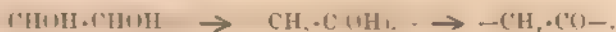
d-Глюкоза представляетъ собой альдоу, что доказывается продуктомъ ея окисления, *d*-глюконовою кислотой $C_6H_{11}O_7(CO_2H)$ при дальнейшемъ окисленіи получается двухосновная *d*-сахарная кислота $(CO_2H \cdot (CHOH)_4 \cdot CO_2H)$.

Сахарная кислота даетъ характерную труднорастворимую кислую соль калия которая можетъ служить для открытія глюкозы. Съ этой цѣлью искуствуемъ на глюкозу вещество окислять азотной кислотой въ присутствіи этой соли образуется сахарная кислота, которая при сѣрнивании съ концентрированными растворомъ уксуснокислота калия выдѣляется въ видѣ вышеуказанной калиевой соли.

При восстановленіи *d*-глюкоза даетъ шестнадцатомыный спиртъ, *d*-сорбитъ. Ея озалонъ, *d*-глюкозализонъ, трудно растворимъ в водѣ и кристаллизуется въ желтыхъ иглахъ съ точкой плавленія $204-205^\circ$.

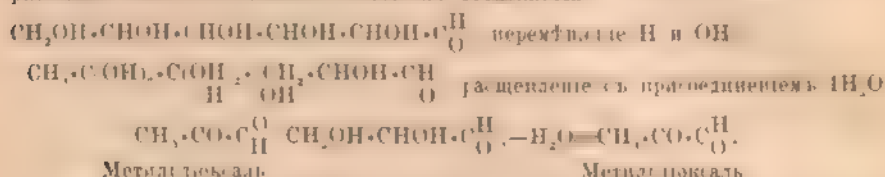
Растворъ глюкозы даетъ своеобразное явленіе, называемое мультиротацией. Такое же явленіе замѣчается и при другихъ сахарахъ именно изъ ра-

лучи я бы при обмѣлѣ мѣстами гидроксильныхъ группъ и водородовъ при отщепленіи воды:

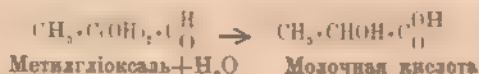


Нѣкоторыя разнородныя аналогичныя явленія процессовъ такого рода, такъ напр. образование акроетина изъ глицерина 158 и пировиноградной кислоты изъ винной (244).

При обработкѣ глюкозы разбавленными рѣдкими щелочами, такъ можно было получить, какъ продуктъ расщепленія метилглюкозаль въ видѣ его озона. Его образованіе только что даннымъ способомъ объясняется



При спиртовомъ броженіи какъ промежуточный продуктъ, должна быть указана также молочная кислота, получающаяся изъ метилглюкозаль идущимъ образомъ:



то есть путемъ обмѣла мѣстами гидроксильныхъ и водородныхъ атомовъ.

Наконецъ молочная кислота, теряя часть углекислоты, даетъ этиловый спиртъ



Весьма вѣроятно, что при этихъ процессахъ дѣйствуютъ двѣ знаменныя одна, подъ влияніемъ которой происходитъ вышеуказанный обмѣлъ мѣстами который приводитъ, съ одной стороны, къ молочной кислотѣ вторая, которая расщепляетъ молочную кислоту на спиртъ и углекислоту.

2. *d*-фруктоза. Это соединеніе находится вмѣстѣ съ *d*-глюкозой въ большинствѣ сладкихъ фруктовъ. Она представляетъ собой составную часть инвертирнаго сахара (227) и меда (который, главнымъ образомъ, состоитъ изъ натурального инвертирнаго сахара). Изъ ульянъ, полеза, которая содержится въ клубняхъ дѣлн, даетъ при гидролизѣ исключительно *d*-фруктозу точно такъ же, какъ крахмальная мука *d*-глюкозу. *d*-фруктоза кристаллизуется очень трудно, въ чистомъ состояніи, поляризація въ ней, обратившаяся и трудно растворима въ водѣ онамо трудно, чѣмъ глюкоза.

d-фруктоза представляетъ собой одну изъ немногихъ кетозъ она имѣетъ формулу:



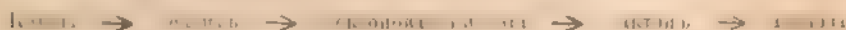
Прежде всего, слѣдуетъ быть упомянутъ продуктъ ея окисленія, получаемый при помощи окислителя при окисленіи и разл. окисл. бария она даетъ при этомъ гл. предѣльную кислоту $\text{СН}_2(\text{ОН}) \cdot \text{СО}_2\text{H}$ и про-о-м-м-т-р-ованную кислоту $\text{С}(\text{ОН})(\text{НОН}) \cdot \text{СО}_2\text{H}$. Если въ нее вносить и мѣту карбонильной группой, то при гидролизѣ живот. клетчаточной формулы должно получаться эти кислоты. Но это пока не имѣетъ строгихъ факт. подтвержденій. Формула, представляющая ея строеніе, даетъ синтезъ съ симметрич. алколомъ, *d*-глицерин-



Кислоты, образующиеся при окислении альдоз, являются альдозовыми, в отличие от сахаров, образующихся при восстановлении альдозов. Таким образом, при окислении альдозы превращаются в альдозовые кислоты, а при восстановлении — в сахара.

Альдоза \rightarrow осазоний \rightarrow осоний \rightarrow кетоза.

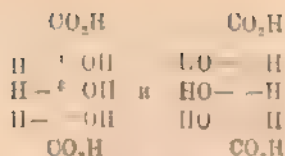
Изобозначим альдозы так, как это делается в органической химии, вводя в формулы альдозы, как и сахара, горизонтальную черту, а в альфа-альдозах — вертикальную черту. При этом в альфа-альдозах вертикальная черта ставится перед группой CHOH , а в бета-альдозах — перед группой COOH . Например, альфа-D-глюкоза будет записана так:



В D-маннозе альфа-альдоза, соответствующая этой альдозе, по-прежнему, сохраняет каменную форму. Эта альдоза может быть получена осторожным окислением шестиятомного спирта маннона, содержащегося в различных растениях. D-манноза представляет собою твердую, гигроскопическую массу, легко переходящую в брожение. Характерным для D-маннозы является ее труднорастворимость в воде и гидратная точка плавления $190-200^\circ$, так как гидратоны других манноз легко растворимы в воде. При окислении D-маннозы образуется одноосновная D-манноновая кислота $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ (D- $\text{HOCH}_2\text{CHOHCOOH}$), а при дальнейшем окислении — двuosновная манносахаровая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{10}$ (D- HOCH_2COOH).

D-манноза может быть превращена в D-глюкозу по способу, который и в двух случаях позволяет превращать стереоизомерные альдозы друг в друга. Сначала альдозу сначала переводят D-маннозу в D-манноновую кислоту. Постырым направлением с хинином, вследствие чего она отчасти переходит в стереоизомерную D-глюконовую кислоту, которая в виде ее лактона, восстанавливается в D-глюкозу. Наоборот, D-глюконовая кислота при нагревании с хинином, переходит отчасти в D-манноновую кислоту. Вследствие этого является возможность превращения D-глюкозы в D-маннозу.

Маннозавая кислота представляет собой промежуточный продукт при окислении D-глюкозы, который получен Е. Фишером. Он произвел его действующим веществом, полученным из синтетического сахара 2201, давая при восстановлении амальгаму натрия маннозу. Последняя при окислении дает маннозу, которая при дальнейшем окислении переводится в манноновую кислоту. Последняя при помощи смеси трехвалентной солей ртутной и азотной кислот, модификации Манжура, такими образом, D-манноновая кислота превращается нагреванием с иридием в D-глюконовую кислоту, которая в свою очередь, будучи восстановлена амальгамой натрия, дает D-глюкозу.



соединения, содержащие метильные группы, при взаимодействии с окислителями окисляются в карбоксильные группы. Поэтому в карбоновых кислотах метильные группы всегда находятся в окисленном состоянии, так как в карбоновых кислотах они являются окисленными.

Если же метильная группа находится в соединении, которое может быть окислено до карбоксильной группы, то в карбоновой кислоте метильная группа должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии.

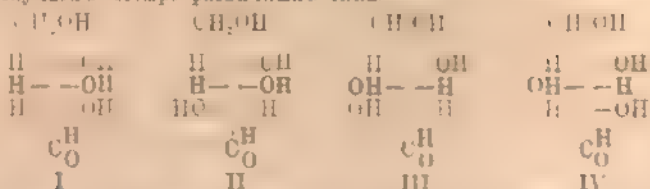
Если же метильная группа находится в соединении, которое может быть окислено до карбоксильной группы, то в карбоновой кислоте метильная группа должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии.

Если же метильная группа находится в соединении, которое может быть окислено до карбоксильной группы, то в карбоновой кислоте метильная группа должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии.

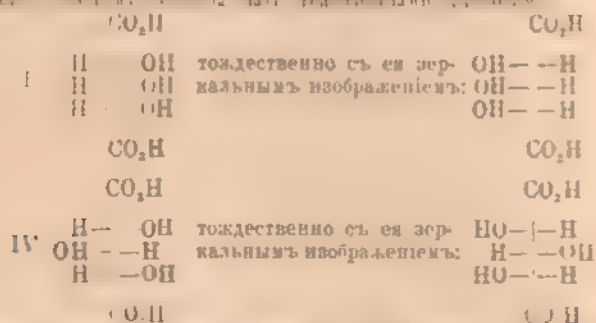
Если же метильная группа находится в соединении, которое может быть окислено до карбоксильной группы, то в карбоновой кислоте метильная группа должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии.

Противоположные точки зрения на то, что метильная группа в карбоновой кислоте находится в окисленном состоянии, приводятся в 44. Вспомогательные группы в карбоновых кислотах могут находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии. Поэтому метильная группа в карбоновой кислоте должна находиться в окисленном состоянии.

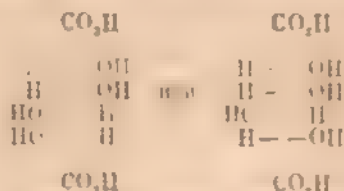
каждой д.к.т. отнесено к формуле $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и к формуле $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$. По этому мы получаем четыре различных типа:



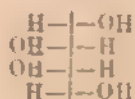
Формулы I и II соответствуют арабинозе, формулы III и IV — глюкозе. Арабиноза и глюкоза являются изомерами. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре. Арабиноза и глюкоза являются изомерами, так как они имеют одинаковую молекулярную формулу, но различаются строением. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре.



Наконец, между формулами II и III существует различие, которое заключается в том, что арабиноза и глюкоза являются изомерами. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре. Арабиноза и глюкоза являются изомерами, так как они имеют одинаковую молекулярную формулу, но различаются строением. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре.



Формулы I и II соответствуют арабинозе, формулы III и IV — глюкозе. Арабиноза и глюкоза являются изомерами. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре. Арабиноза и глюкоза являются изомерами, так как они имеют одинаковую молекулярную формулу, но различаются строением. Арабиноза — это сахар, который содержится в арабиновом камени, а глюкоза — это сахар, который содержится в виноградном сахаре.



О брожении и дѣйстви энзимъ

232. Спиртовое брожение жидкостей, содержащихъ сахаръ, представляетъ собою одинъ изъ извѣстнѣйшихъ химическихъ процессовъ. Въ теченіе двенадцатаго столѣтія сдѣланы извѣстными дѣйствіи ряда другихъ реакций, разсматриваемыхъ какъ процессы брожения, такъ и примѣры, молочнокислое и маслянокислое брожение молочногo сахара, пшени и т. д. Подъ процессами брожения по дѣлу понимаютъ дѣйствіе группы одновременно протекающихъ при определенной температурѣ реакции, которыя сопровождаются по большей части выдѣленіемъ газовъ и выхожденіемъ историческихъ, эффектомъ, и въ которыхъ играютъ роль микроорганизмы (дрожжевые грибки, бактерии и дрожжевые грибки).

Относительно значенія, которое для процессовъ брожения имѣютъ микроорганизмы, существуютъ чрезвычайно различныя мнѣнія. Либигъ держался воззрѣнія, что дрожжи представляютъ собою органическое вещество, находящееся въ принципиальномъ разложеніи и передающее химическое движеніе способнымъ къ броженію веществамъ. Напротивъ Пастеръ, опираясь на дѣльный рядъ гениальныхъ опытовъ, утверждалъ, что броженіе происходитъ подъ вліяніемъ дрожжевыхъ грибковъ, и следовательно, процессъ броженія долженъ разсматриваться, какъ фибіологическое явленіе, т. е. какъ результатъ жизненной дѣятельности кѣлочекъ. Нѣтъ броженія безъ живыхъ дрожжей: въкорѣ это мнѣніе сдѣлаюсь вообще господствующимъ, и предположеніе Либига, что дрожжи имѣютъ только второстепенное значеніе было совершенно оставлено.

По теоріи Пастера процессъ броженія неразрывно связанъ съ прижитіемъ и размноженіемъ живыхъ дрожжей. Если бы удалось привести раздѣленіе по теоріи потеряла бы почву. Н Бухнеръ дѣйствительно удалось доказать, что бродильное дѣйствіе можно отдѣлать отъ живыхъ дрожжевыхъ кѣлочекъ. Онъ, приготовилъ изъ дрожжей растираниемъ ихъ съ кварцевымъ пескомъ для разрушенія кѣлочныхъ стѣнокъ и прессованиемъ массы подъ очень высокимъ давленіемъ, совершенно свободный отъ кѣлочекъ сокъ, который приводитъ сахарный растворъ въ сильное броженіе. Броженіе вызывается при этомъ не имѣющимъ въ жидкости кѣлочками живыхъ дрожжей и не живой протоплазмой ихъ, такъ какъ дрожжи можно предварительно убить, внося ихъ въ ацетонъ, и всѣ такъ полученныя изъ нихъ соки по своему бродильному дѣйствию не отличаются соку, полученному изъ живыхъ дрожжей. Слѣдовательно, броженіе обусловливается растворимымъ веществомъ, которое по своимъ свойствамъ (между прочимъ оно коагулируетъ при нагреваніи) должно быть причислено къ белковымъ тѣламъ, оно представляетъ собою особый родъ энзимы. Бухнеръ назвалъ его цимъазомъ. Дрожжевыя кѣлки имѣютъ

такъ какъ различны только группы атомовъ на поверхностяхъ атомныхъ атомахъ. Также встречающаяся въ природе гетерогенность является явлением, которое описывается медленнее, а некоторыми видами процессов и совсем не описывается. Вещества формулы которых представляют собой зеркальное изображение формулы противоположных соединений (глюкоза и др.) не образуются.

Причина этого явления, по всей вероятности, заключается въ асимметричности строения молекул энзимов. Потому что, хотя эти вещества и неизвестны въ чистомъ состоянии, все же ихъ родство съ белковыми веществами такъ ясно, и ихъ образование изъ простыхъ такъ очевидно, что ихъ безъ сомнѣнья можно разматривать какъ оптически активныя, т. е. вещества съ асимметричною молекулою. Это приводитъ къ гипотезѣ, что между энзимами и веществами, на которые они действуют, должны существовать такія же молекулярной конфигурацыи. Фигуры сдѣлать очень наглядное сравненіе молекулъ энзимовъ и веществъ должны относиться другъ къ другу, какъ ключъ къ замку.

Если это воззрѣніе примѣнить къ химическимъ процессамъ въ высокоорганизованныхъ организмахъ, то мы приходимъ къ представлению что вообще при превращеніяхъ, въ которыхъ протеиновые вещества функционируютъ, какъ вещества дѣятельныя, какъ это безъ сомнѣнія происходитъ въ протоплазмѣ. Конфигурація молекулы должна быть такою же, какъ и ея строеніе. Такимъ путемъ объясняются напр., явленія, что изъ двухъ оптически активныхъ аспарагиновъ одинъ имѣетъ сладкій вкусъ въ то время, какъ другой совершенно безвкусенъ, что три стереоизомерныхъ винныхъ кислоты въ глѣбѣ одной особи оказываютъ различіе что если *l*- или *d*-арабинозу вливать подъ кожу кролика то первой выдѣляется въ неизмѣняемомъ видѣ изъ глѣбы только *l*- и вторая *d*-го.

О полученыи оптически активныхъ соединенийъ (асимметрическій синтезъ).

233 При синтезахъ, производимыхъ въ лабораторіяхъ изъ неактивныхъ веществъ всегда получаются оптически недѣятельныя соединения. И напротивъ, въ растеніяхъ изъ недѣятельнаго материала (глицеролъ и воды) получается синтетическимъ путемъ правовращающій глюкоза и безчисленное количество другихъ оптически дѣятельныхъ соединений, а также оптически дѣятельная азотъ содержащая соединения, какъ бѣнки, алкалоиды и т. д., при чемъ азотъ входитъ въ составъ этихъ соединений или какъ таковой или въ видѣ азотной кислоты. При изслѣдованіи этого явления наталкиваются на два вопроса:

1. Какъ получился первое оптически дѣятельное вещество изъ оптически недѣятельнаго матеріала? •

2. Таким образом, под действием света имелося оптически деятельно соединенный, происходящий образованием чужих оптически деятельных тел из недеятельного материала.

На первый вопрос не дано еще определенно ответа. Поставив образование оптически деятельных соединений и объяснив явление существующего с ним на поверхности кристаллического тела разнородного света, хотя эти гипотезы и не совершенны, но тем не менее удалось произвести опыты, подтверждающие ее.

В разрывании второго вопроса удалось сделать несколько больше. Е. Фишерер показал, что при употреблении оптически деятельных веществ синтез, срез, или диффузия не всегда дает два возможных оптических изомера (186). Так, из смеси мы при синтезе с. синильной кислотой получаются манноэпитоновая кислота.

Здесь можно было бы, как и при всех химических с. синильной кислотой, ожидать образования равных количеств двух изомерных манноэпитоновых кислот. Однако, этого не происходит, получается только одна такая кислота. Таким образом очевидно, что раз уже имется асимметрия молекулы, то и та же самая настройка ее имется асимметрическим характером. Предполагать, что исходя из манноэ при помощи тройного света с. синильной кислотой мы дошли до манноэпитоны, и что этот синтез все время шел в одну сторону. Заметим, что эта молекула или другим способом была расщеплена на первоначальную текстуру и вещество, содержащее три углеродных атома, тогда не только было бы также оптически активно, но и оптически активная молекула производить другую.

Образование сахара в растительных происходит до всей прозрачности, аналогичным путем. В хлорофилловых телах получается глюкоза. Сами эти тела состоят из оптически деятельных веществ. Можно допустить, что прежде образования сахара образуются соединения этих веществ с углеродной кислотой или формальдегидом (220, 4), и что конденсация в сахар при имющей уже асимметрии этих веществ происходит тоже асимметрично.

Действительно, в некоторых случаях удалось произвести такие асимметрические синтезы.

Если на примере в составлении соединений алюминия $C_2H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$, то образуется под действием минеральной кислоты $C_2H_5 \cdot CO_2H \cdot CO_2H$. Если же вместо эфира этой карбоновой кислоты с. оптически активным спиртом, например с. вращающим свет влево, то образуется $C_2H_5 \cdot CO_2H$ форма, и считается была избытком эфира, откуда бымыслилось, что в условиях асимметрических группировок образуется активная молекула, из которой асимметрическим путем получается жемчужная кислота трикеттоновая или бариллово-эфир и равновесной кислоты алюминиевой амальгамой.



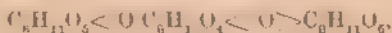
Въ природѣ рѣдко встрѣчаются всѣ оптически возможные изомеры данного соединения. Глюкоза встрѣчается, напр., только въ видѣ *d*-глюкозы, винная и молочная кислоты только въ видѣ правовращающихъ изомеровъ. До сихъ поръ еще не дано отвѣта на вопросъ, почему природа не создаетъ зеркальныхъ изображеній веществъ, встрѣчающихся въ флорѣ и фаунѣ, не смотря на то, что насколько мы можемъ объ этомъ судить, при данномъ состоянii нашихъ знаній первоначальныя условія для получения тѣхъ и иныхъ изомеровъ, были совершенно одинаковы.

III. Полюсы.



234. Панітро — найвідоміший тільки один з їх формул $C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6$ — найпростіший вивається рафіноза. Це вивається і перетворюється в глюкозу, так як при відношенні присоединяючи дві частини води, отримує однакову кількість молекул фруктози, і глюкози і галактози. При осторожному спечириванні удається рашепити рафінозу почти цілком на фруктозу и одну біозу (мелестозу) которая з своей стороны так же как и моточный сахар распадается на d-глюкозу и галактозу, содержит одну свободную карбонильную групу, тобто не може не тождественна съ молочным сахаром. Дійственим змішування рафіноза рашепляється на d-галактозу и тростниковий сахар.

Растворяя не дает реакции сахаров, т.е. напр. индифферентна к глюкозе, попутно растворяя и глюкозу, т.е. не являясь инертным веществом, а действуя в следующем образом.



УДК 621.87.01.001.6 И 621.372.3.001.6 ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Раствор кристаллизуется в прекрасные тонкие призмы с лямбда молекулами кристаллизационной воды. Третиновый азарт, к которому приращено небольшое количество этого вещества кристаллизует в своеобразных острых кристаллах (указанных).

Въ матріі отержанъ германъ называемая миністеръ ой въ германіи
отреливъ въ германіи на двѣ молекулы азоткислота, одну молекулу азоткислота
одну молекулу фруктозы:



Высшія поліозы.

235. Большинство из них аморфны и не имеют сладкого вкуса, многие нерастворимы в воде. При гидролизе они распадаются на мономеры, именно на пентозы или гексозы, так что здесь нужно допустить между мономерами существование кислородной связи. Молекулярный вес, конечно, неизвестен, но видимо он очень высок. Нет формулы, может быть представлена выражением $n \cdot C_5H_8O_4$ ($n = 1$) H_2O (если n очень велико, то это выражение приближается к $n(C_5H_8O_4 - nH_2O = n(C_5H_6O_3))$). Это состав, найденный элементарным анализом.

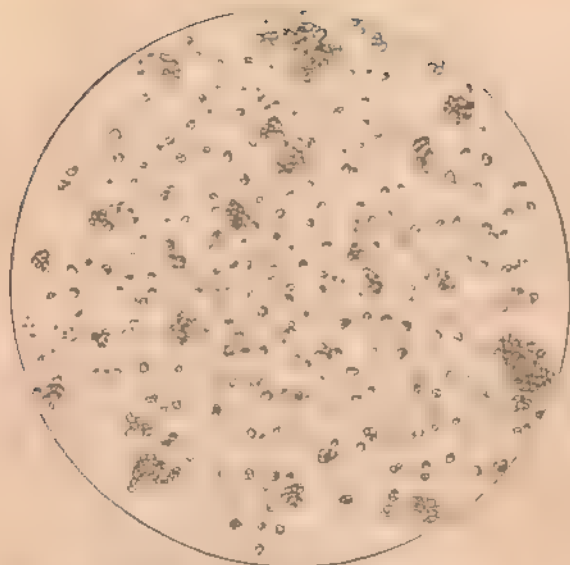


Рис. 71. Картофельный крахмал. Увеличение в 200 раз.

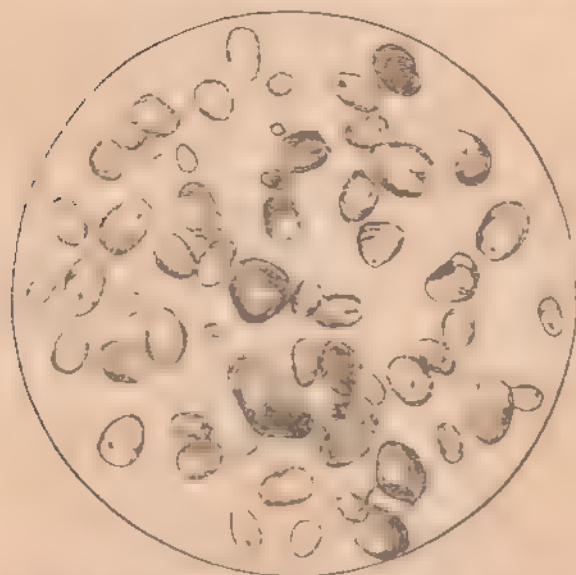


Рис. 72. Картофельный крахмал. Увеличение в 400 раз.

Техническое получение крахмала

237. Приемы его очистки. Сырьем материалами служат по большей части картофель, рис, маниок и пшеница. Для получения крахмала из картофеля, сырьё мелко растрепывают при чешье, удаляют механически кизёрку, в кото-

рых заключены зернышки крахмала. Размолотая масса промывается водой на ситах. При чем крахмал вымывается и проходит через сита, тогда как оболочки клѣточек и други примѣси остаются на нихъ. Затѣмъ крахмалу даютъ отстояться и медленно сушатъ его.

Полученный техническимъ путемъ крахмалъ находитъ себѣ большое применение, напр. въ переплетномъ дѣлѣ и для „накрахмаливанья“ бѣлья. Последнее происходитъ на томъ что клейстеръ, нанесенный на бѣлье, горячимъ утюгомъ прижимается въ декстринъ, который образуетъ на ткани твердую блестящую корку.

Крахмалъ является важной составной частью нашихъ питательныхъ веществъ и потому имеетъ большое значение о чемъ много трактуется въ учебникахъ физиологii.

Гликогенъ ($C_6H_{10}O_5$)_x.

238 Гликогенъ находится въ *животномъ* организмѣ и этимъ самымъ отличается отъ остальныхъ видовъ крахмала, которые являются продуктами растительнаго царства. Обыкновенно онъ содержится въ печени и въ мускулахъ также содержится много гликогена. Онъ представляетъ собой аморфный безвѣсучный порошокъ, который при кипяченii съ водой разбухаетъ и даетъ опалесцирующую жидкость, при гидролизѣ получается только *d*-глюкоза.

Клейстеръ, представляющій различные виды гликогена смотря по животному, отъ котораго онъ полученъ.

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_x.

239 Целлюлоза представляетъ собою полимеръ съ очень высокими молекулярными вѣсами. Стѣнки растительныхъ клѣточекъ состоятъ, главнымъ образомъ изъ целлюлозы. Въ древесинѣ деревьевъ и т. д. находится похожее на целлюлозу вещество, инкрустирующее вещество или лигнинъ, которое по вѣсѣмъ вѣроятностямъ не представляетъ собой полимеры. Целлюлоза очень устойчива по отношенiю къ разведеннымъ кислотамъ и щелочамъ. Этимъ свойствомъ пользуются при ея техническомъ получении для удаления инкрустирующаго вещества. Волокнистые вещества, какъ ленъ, вата, пенька и также получаемая изъ нихъ бумага состоятъ почти цѣльнымъ изъ целлюлозы, тогда какъ фильтровальная бумага представляетъ собою почти химически чистую целлюлозу. При обработкѣ крѣпкой и концентрированной азотной кислотой, она гидролизуется нацѣло. Целлюлоза изъ хлопчатой бумаги (ваты), бумаги и т. д. даетъ при этомъ исключительно *d*-глюкозу. Целлюлоза же изъ кофейныхъ бобовъ, кожановъ и т. д. *d*-маннозу. Если целлюлозу въ течение короткаго времени обрабатывать крѣпкой азотной кислотой, то она переходитъ въ коллоидальную модификацію, амилондъ, который iодомъ окрашивается въ синий цвѣтъ. Этимъ свойствомъ пользуются для открытiя целлюлозы. Целлюлоза растворима въ аммиачномъ растворѣ окиси мѣди (реактивъ Швейцера) и изъ этого раствора осаждается кислотами и солями, послѣ высушиванiя она представляетъ собою аморфный порошокъ.

При обработкѣ целлюлозы изъ фильтровальной бумаги, ваты и т. д. ангидридомъ азотной кислоты и концентрированной азотной кислотой,

получается октацетильное соединение биозы, откуда послѣдняя может быть получена обмыливаниемъ спиртовымъ ѣдкимъ кали. Она получила название целлозы и при инверсии даетъ глюкозу. Целлоза представляетъ собою простѣйшую пополю изъ целлюлозы, какъ мальтоза является простѣйшей пополю изъ крахмала. Отсюда мы получаемъ важный, какъ чисто химически, такъ и для физиологии растений фактъ, что целлюлоза и крахмалъ представляютъ собою совершенно различные вещества и первымъ не могутъ разсматриваться, какъ выше полимеры крахмала.

Техническое примѣненіе целлюлозы.

240 Целлоза применяется въ индустри въ самыхъ разнообразныхъ формахъ. Волокна, получаемыя изъ стеблей бѣлыхъ растений. Волокна льна и дѣтине устойчивости целлюлозы по отношению къ химическимъ реактивамъ, могутъ быть отдѣлены отъ другихъ частей льна всевозможными способами. На практикѣ это достигается только глицеромъ. Отдѣленные при этомъ волокна, окрашенные въ бѣлый цвѣтъ, выбѣливаютъ и разбавиваемъ ихъ по травѣ или бѣлкнкой известью.

Раньше бумага производилась преимущественно изъ травы теперь же она получается изъ древе- лоп или осежеиной целлюлозы. При фабрикаціи такого сорта бумаги раздѣленная на волокна древо или солому нужно сначала отдѣлить отъ различныхъ примѣсей (моча и высути, уходящихъ веществъ). Когда употребляютъ древо то этого достигаютъ кипячениемъ съ растворомъ едрия тѣкнлаго кальция при соломѣ же кипячениемъ съ разведеннымъ натриевымъ щелокомъ. При этомъ моча и высути уходяща вещества переходятъ болѣею частью въ растворъ, тогда какъ целлоза не затрачиваясь почти совершенно затѣмъ, материалъ отдѣливается. Однако такимъ путемъ не всегда удается удалить лигнинъ, и полученная изъ этой массы бумага затѣмъ разлагается лигнинъ. Отличительнымъ признакомъ ея является желтое пятно на бумагѣ отъ раствора анитиновиыхъ солей ея (содержащихъ лигнинъ бумага) мочить растворомъ флоролюцина и концентрированнымъ растворомъ калиевой то получается ярко красное пятно.

Неосмоленная бумага получается по разному непрсклеенной бумага и фильтровальная бумага на несколько секундъ въ кипящую бѣлую килову и промываемъ ея водой. При этомъ на поверхности образуется слой амилоида.

Нитропроизводныя целлюлозы.

241 Для обработки бумаги въ водостойкую бумагу или для обработки бумаги въ водостойкую бумагу, бумагу обрабатываютъ нитроцеллюлозой, которую получаютъ окислениемъ целлюлозы, состоящаюю эмпирической формулѣ целлюлозы $C_6H_{10}O_5$.

Важныя нитропроизводныя получаютъ изъ целлюлозы, достигая при этомъ окислительной способности, какъ при обработкѣ нитропроизводного хлористаго окислителя водной кислотой — динитрохлоридомъ, такъ какъ нитропроизводное маюшита при этомъ нитро превращается въ маюшита. Окислительная формула $C_6H_7(NO_2)_2O_5$ — $C_6H_7(NO_2)_2O_5$ и тринитропроизводное ея: $[C_6H_4(NO_2)_3O_5]_x + C_6H_7(NO_2)_2O_5$.

Смѣсь маю- и динитропроизводныхъ растворенная въ смѣси спирта съ эфиромъ даетъ коллоидъ, который при испарении растворителя даетъ прозрачную пленку, если прѣвращенная въ водичину, эта покрывающа незначительныхъ пора-

невий и остатки вгвоздечных а. 1мъ какъ клевая де и св. шире в. де
ство. До пав. 7. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

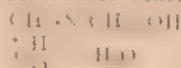
Триглицериды и фосфолипиды. Триглицериды — это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот. Они являются основными компонентами жиров. Фосфолипиды — это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот, в которых один из гидроксильных групп глицерина замещен фосфорной кислотой. Они являются основными компонентами клеточных мембран.

Триглицериды и фосфолипиды. Триглицериды — это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот. Они являются основными компонентами жиров. Фосфолипиды — это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот, в которых один из гидроксильных групп глицерина замещен фосфорной кислотой. Они являются основными компонентами клеточных мембран.

Амидопроизводные альдегидовъ и кетонновъ

242. Амидопроизводные альдегидовъ и кетонновъ. Амиды — это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода замещен атомом азота.

Амиды — это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода замещен атомом азота. Они являются важными соединениями в органической химии. Амиды могут быть первичными, вторичными или третичными.

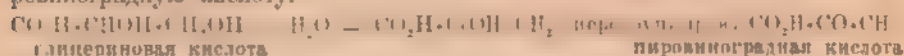


Амиды — это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода замещен атомом азота. Они являются важными соединениями в органической химии.

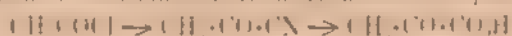
Амиды — это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода замещен атомом азота. Они являются важными соединениями в органической химии. Амиды могут быть первичными, вторичными или третичными. Амиды участвуют в различных химических реакциях, таких как гидролиз, восстановление и конденсация.

новья кислоты: свое название она получила потому, что может быть получена перегонкой винной $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ и виноградной кислоты.

Вероятно при этом вследствие отщепления CO получается сначала глицериновая кислота, которая затем, отщепляя воду, переходит в пировиноградную кислоту:

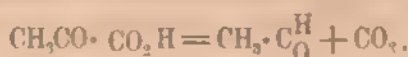


Это допущение подтверждается тем обстоятельством, что и глицериновая кислота при нагревании с KHSO_4 дает пировиноградную кислоту. Синтетически пировиноградная получается действием хлористого ацетилена на цинкистый калий и образующимся получаемым нитрилом



Этот способ получения является общим для α -кетокислот.

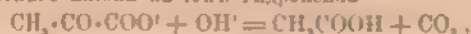
При нагревании с разбавленной серной кислотой до 150° пировиноградная кислота разлагается на углекислоту и уксусный альдегид:



Пировиноградная кислота представляет собою жидкость с удельным весом 1,27 при 20° температурой плавления -9° и точкой кипения 165° ; в воде она растворима во всех отношениях и напоминает по запаху уксусную кислоту. Пировиноградная кислота значительно сильнее прощуповой для последней $K = 0,00134$, для пировиноградной же $K = 0,56$; это должно приписывать тому обстоятельству, что здесь карбоксильная группа находится непосредственно рядом с карбонильной.

Она обладает всеми свойствами кетонов: образует осесми, гидразон, гидросоединения с аммиачной кислотой и т. д.

При нагревании с CaO пировиноградная кислота образует пирогликоловую кислоту, которая легко разлагается на CO_2 и H_2O . Первым образом при действии кислотного аниона на ион гидроксильный



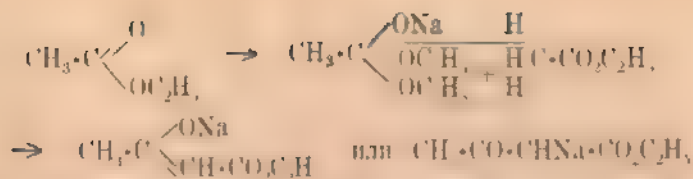
то и H^+ и OH' образуют воду, а CO_2 выделяется в виде газа.



Аналогично разлагается и пировиноградная кислота с CaO и NaOH .

Ацетилуксусная кислота, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$

Она является простейшей β -кетокислотой и содержится в моче больных сахарной болезнью. Выделение кислоты с мочой называется в медицине дицетурией. Её этиловый эфир, ацетилуксусный эфир, готовят по упомянутому в п. 213 конденсационному способу действием натрия на уксусный эфир, который в этом случае должен также содержать спирт:

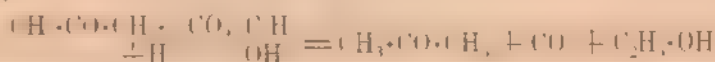


Обработкой этого натриевого соединения разбавленными кислотами получают ацетоуксусный эфир, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

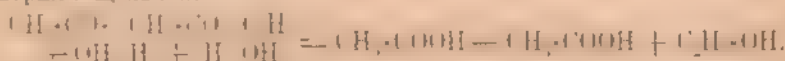
Справедливость этого объяснения конденсационного метода в данном случае подтверждается тем, что тщательно очищенный от спирта уксусный эфир не превращается натрием в ацетоуксусный эфир.

Ацетоуксусный эфир представляет собою бесцветную жидкость с приятным запахом, с точкою кипения 181° и удельным весом 1.030 при 15° ; он мало растворим в воде и может расщепляться двояким путем. Эти расщепления смотрим по ряду получаемых продуктов, называемых кетонным или кислотным расщеплением.

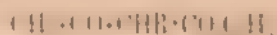
Первое происходит при нагревании ацетоуксусного эфира с разбавленными кислотами при чем получаются ацетон, углекислота и спирт:



К второму расщеплению переходят при нагревании с крепкими растворами щелочей:



Эта способность к двоякому расщеплению и возможность введения различных групп при помощи натрия соединили в молекулу ацетоуксусного эфира, делая его очень удобным вспомогательным средством для синтетических целей. Если натрия замѣнить галлюем R, то получится соединѣніе



а изъ него при полномъ расщепленіи получается кетонъ $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; следовательно, этотъ процессъ является общимъ способомъ синтеза метилкетонѣвъ (110).

Если съ другой стороны примѣнить кислотное расщепленіе, то рядомъ съ уксусной кислотой получается кислота $\text{RR}'\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ чѣмъ, следовательно, дается общій способъ для построения одноосновныхъ кислотъ.

Въ соединеніи $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHRR} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ водородный атомъ H можетъ быть снова замѣненъ натріемъ, а послѣдній можетъ обѣднѣваться на большинство радикаловъ и такимъ образомъ получаютъ соединѣнія



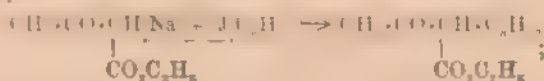
Применением кетонного или кислотного расщепления теперь получают этила:



Вспомогательной способностью ацетоуксусного эфира довольно трудно, чтобы считать этила или это доказано, очень велико. Практическое ведение этила синтезуют совершенно одинаково с ведением этила с эфирами малоновой кислоты (166).

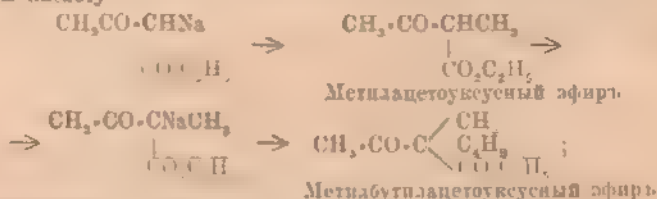
Примеры.

1. Соединение ацетоуксусного эфира с метилом в ацетоуксусного эфира:



2. Присоединение ацетоуксусного эфира к метилу в ацетоуксусного эфира к метилу (144).

3. Присоединение ацетоуксусного эфира к метилу в ацетоуксусного эфира к метилу (222).

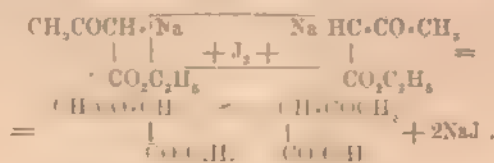


Кислотное расщепление $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ дало:



Кислотное расщепление $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ дало:

4. Присоединение ацетоуксусного эфира к метилу в ацетоуксусного эфира к метилу (222).

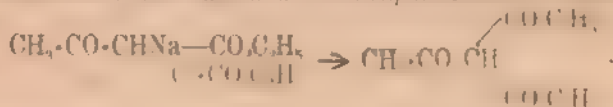


кислоты, которая отщепляет CO_2 только при нагревании выше ее точки плавления (до $140\text{--}150^\circ$).

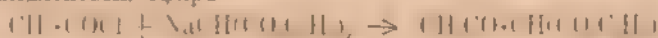
Тавтомерия.

248. У ацетоуксусного эфира и вообще у соединений, которые содержат группу атомов $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ (1,3-дикетоны и т. д.), встречается особый род изомерии, получивший название таутомерии. Производные этого рода то проявляют, такие свойства как будто бы в них действительно содержится эта группа, то так, как будто бы в них заключена группа $\text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CO}$. Поясним это несколькими примерами.

Если ввести в ацетоуксусный эфир, предельную углеводородную группу по способу, данному в п. **245**, то без сомнения она присоединится к углероду. Метилацетоуксусный эфир, очевидно имеет строение $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, так как при кетонном расщеплении получается метилэтилкетон, а при кислотном метилуксусная — пропионовая кислоты. Образование метилацетоуксусной кислоты всего легче было бы объяснить на основании этой структурной формулы тем, что получаемое выпалить натриевое соединение представляет собою соединение ацетоуксусного эфира $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и в нем, вследствие действия CH_3Na , происходит замещение атома Na метильной группой. Получаются C-дескрипты этого эфира. Однако получается другой результат реакции между натрийацетоуксусным эфиром и эфиром хлороуксусной кислоты $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (**259**). При этом получается два соединения, одно, образующееся в меньшем количестве, получается по вышеприведенному замещению:

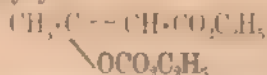


так как оно тождественно с продуктом действия хлористого ацетина на натриймалоновый эфир:



Строение его видно по тому, что оно растворимо в щелочах, содержащих в себе один водородный атом, способный замещаться металлом.

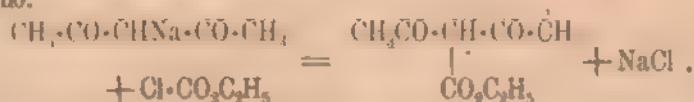
Главным продуктом является при этом все же и изомерное неразстворяемое в щелочах вещество, которое, следовательно, не содержит группы CH , связанной с двумя группами $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Вследствие этого ему дают структурную формулу:



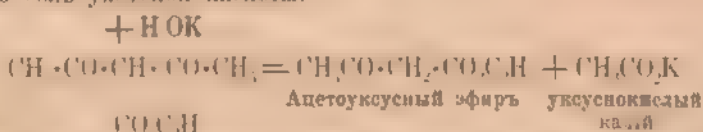
Получение такого соединения легче всего объяснить, принимая для ацетоуксусного эфира и его натриевого производного строение $\text{CH} \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot$

$= \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; это последнее при замѣщеніи натрія группой $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ даетъ тѣло вышеприведеннаго строенія.

Совершенно аналогично протекаетъ реакція между хлороугольнымъ эфиромъ и натріяцетилацетономъ. Небольшая часть реакціи идетъ по уравненію:



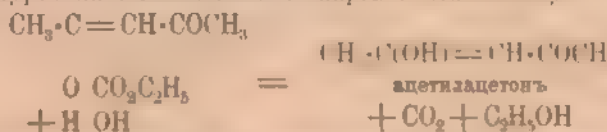
такъ какъ образующееся соединеніе растворимо въ тѣхъ щелочахъ (CH , связанное съ тремя отрицательными остатками) и при нагреваніи съ 1 мол. KOH происходитъ полное расщепленіе на ацетоуксусный эфиръ и калиевую соль уксусной кислоты:



Но, судя по главному продукту реакціи, она протекаетъ слѣдующимъ образомъ:



такъ какъ получаемый продуктъ нерастворимъ въ разведенныхъ тѣхъ щелочахъ: послѣднія однако легко расщепляютъ его (уже при обыкновенной температурѣ) на ацетилацетонъ, спиртъ и углекислоту:



Поэтому неважно, чтобы группа COCH_3 была связана съ углеродомъ. Дѣйствуя на ацетоуксусный эфиръ хлорангидридами кислоты, можемъ всегда вести операцію такъ, что получимъ или такое соединеніе, въ которомъ кислая группа присоединена къ молекуляръ посредствомъ углерода (C -дериwаты), или же такое гдѣ она присоединена при помощи кислорода (O -дериwаты). При обыкновенн. вѣденіи операціи, получимъ сначала натріяцетоуксусный эфиръ, и дѣйствуя на него хлорангидридомъ кислоты, получимъ производныя перваго рода (C -дериwаты). Если же смѣнять ацетоуксусный эфиръ на пиридинномъ (396) и приливать туда постепенно хлорангидридъ кислоты то получается исключительно производное втораго рода (O -дериwаты):



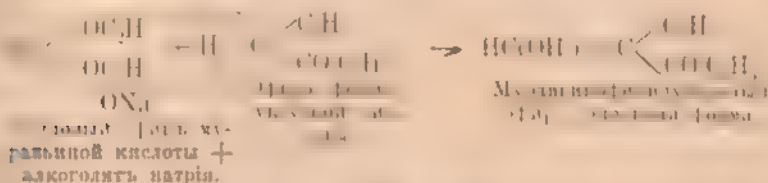
C-дериwаты (растворимы въ щелоч.)

O-дериwаты (нерастворимы въ щелоч.)

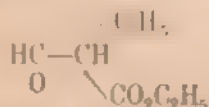
ить таутомерные формы и проследить переходы обеих форм в друга. Вследствие сего, напр., должно быть, этим обстоятельством при исследовании муравьинофенилуксусного эфира.

Это вещество получается конденсацией эфира фенилуксусной кислоты

с эфиром муравьиной кислоты:



Эта форма, если здесь будет правительная «альдольная» форма) вещества иметь строение:



Этотное соединение перво и ставится приблизительно между 60

и чем, наблюдается переход в альдольную форму и вторая

представляет собой жидкость. Первая часть в различных

вещ. растворяет с хлорным железом интенсивно фиолетово-

окрашивается а вторая часть при смешивании дает. Однако ве-

ществом односторонне при этом же этилене и кетонной форме

этилен равны количеству хлорного железа то растворы чернеют

и тогда будут иметь синюю окраску. Окраска этиленовой фор-

мы не так сильна а альдольная растворы окрашивается

и видно что во обеих растворах во время этого времени со-

существование, как и альдольная форма. Так как, кроме

окраски жидких растворов становится с образованием очевидно оба

раствора содержат одинаковое количество и этилен и кетон, тогда

и можно думать, что в обоих растворах содержится только одно со-

единение. Следовательно между обоими, взаимно обратными в противополож-

ных сторонах превращениями наступило состояние равновесия

Такая обоюдная превращения и изомеризация может объясниться еще дру-

гим способом. Мы можем упомянуть здесь только кратко о двух

таких способах. Будет показать, что светорассеяние и способность

поглощения световых лучей (рефракция) а следовательно двойной связи

тако больше, чем у тех изомеров не имеющих двойной связи. Так

как при переходе из кетонной формы получается двойная связь,

и будет определением лучепреломления можно показать, что это

соединение переходит в спиртовом растворе в кетонную форму и на-

оборот.

Перкинъ въ электромагнитномъ вращении плоскости поляризации также нашелъ средство изучать такая превращенія. Если примотнейно поляризованный лучъ пропустить черезъ слой оптически недѣятельной жидкости, то, если вокругъ жидкости идетъ проводникъ, по которому пропущенъ электрический токъ, плоскость поляризации поворачивается. Если силу тока, толщину слоя жидкости и температуру брать постоянными, то вращение плоскости поляризации будетъ различно для различныхъ испытуемыхъ жидкостей. Перкинъ нашелъ, что вещества съ двойной связью въ молекулу испытываютъ большее магнитическое вращение, чѣмъ изомерныя вещества безъ двойной связи.

Эти изслѣдованія позволяютъ получить нѣкоторое представленіе о тѣхъ условіяхъ, которыя оказываютъ влияние на кетонизированіе энолъ или эноллизированіе кетона. Очень большое влияние оказываетъ температура. Кларкенъ показалъ, напр., что ацетилдифенилметанъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ (бензильтъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, см. и 306) при обыкновенной температурѣ имѣетъ кетонную форму. Именно, водный растворъ не окрашивается FeCl_3 и вещество не растворяется въ 1%-номъ растврѣ соды; если же его нагрѣть до 110° и затѣмъ быстро охладить (такъ, чтобы не произошло обратнаго превращенія), то вещество превращается въ энолную форму, такъ какъ оно даетъ реакцію съ хлорнымъ желтымъ и легко растворяется въ такомъ содовомъ растврѣ.

Затѣмъ большое влияние оказываетъ растворитель. Эноль, который остается неизмѣннымъ въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ въ хлороформѣ, въ спиртовомъ растврѣ уже въ теченіе нѣсколькихъ дней переходитъ въ кетонную форму.

Производныя пирона.

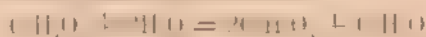
250. Названіемъ производныхъ пирона обозначаютъ небольшое число соединений, которыя содержатъ группировку атомовъ:



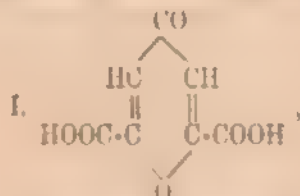
Нѣкоторыя изъ нихъ встрѣчаются въ природѣ. Можно назвать слѣдующія:

Хелидоновая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, наденная въ чистотѣ (*Chelidonium tinctum*) образуетъ наряду съ безцвѣтными солями HOM , также и желтыя соли состава $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{M}_2$. Последняя производная отъ ксанто-

соединяются с H_2O , которая в свою очередь с ее помощью свободно соединяется с другой молекулой H_2O и превращается в хелидоновую кислоту. Сама хелидоновая кислота соединяется с водой по той же схеме, вследствие чего образуются две молекулы хелидоновой кислоты и одна молекула воды.

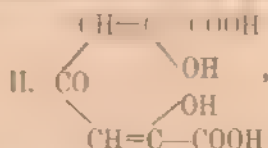


Это реакция дегидратации, следовательно структурную формулу

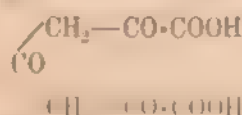


Хелидоновая кислота

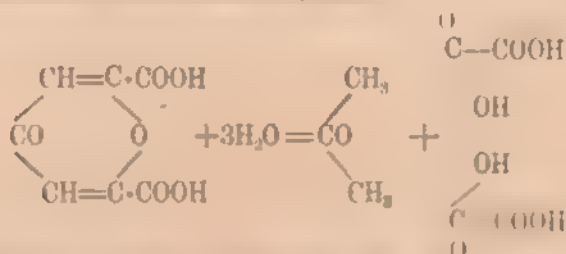
такая, что она получается также присоединением воды к хелидоновой кислоте. Ввиду этого формула



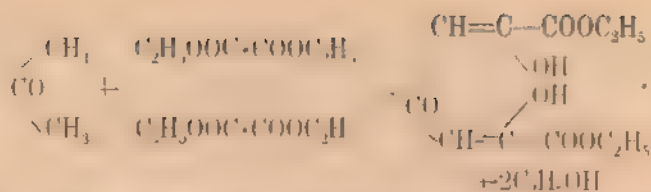
в которой атомы водорода в гидроксильных группах также способны соединяться с металлами. Эта та же структурная формула, в которой



даются более расширенные хелидоновой кислоты с присоединением 1 моля H_2O показаны тогда таким образом:

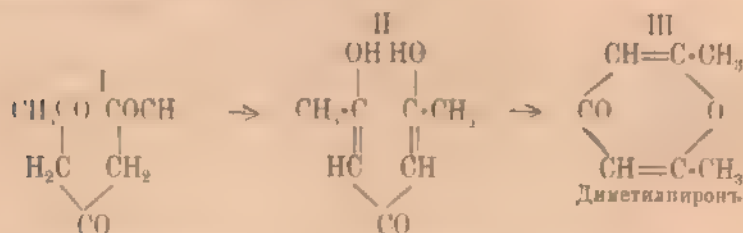


Эта структурная формула подтверждается синтезом, который состоит в конденсации одной молекулы ацетона с двумя молекулами псевдоевалевого эфира (213, 245) и сначала дает эфир хелидоновой кислоты:

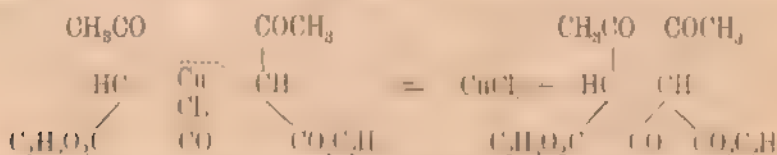


Если этот эфир нагреть с концентрированной соляной кислотой, то отщепляется 1 мол. H_2O и получается же происходит обмыливание группы $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Таким образом, получают кислоту совершенно тождественную с естественной хендионовой кислотой.

Большого внимания заслуживает полученное в последнее время диметилпроизводное пирона



Оно может быть по учету стехиометрии также названо мѣдой соли пирон-тоуксуаного эфира и фюгерена COCl_2 (259)



При обработке I избытком азотной кислотой это соединение отщепляет избыток CO_2 и H_2 , то получаемое соединение I теряет также избыток воды и дает диметил-пирон-тоуксуан (III), при чем можно допустить, что это сначала дегидратированная форма II.

Это соединение замѣчательно особенно потому, что оно способно присоединять кислоты и при этом образует соединения, которые могут рассматриваться, как соли „Соли“ эти получают при растворении диметилпирона в водных растворах кислот: соляной, азотной и т. д. и при последующем испарении этих растворов, тогда они выделяются в видѣ кристалловъ.

Котти и Тикль, открывшіе эти соединения, принимаютъ поэтому, что кислородный атомъ, замыкающій кольцо, является четырехвалентнымъ, и потому даютъ солянокислому диметилпирону структурную формулу:



Эти соли, вследствие ихъ аналогии съ солями аммонія, называются оксоніевыми солями.

Что дѣйствительно получаются соли, т. е. электролиты, можно доказать различнымъ образомъ. Водные растворы диметилпирона реагируютъ на лакмусъ нейтрально, и ихъ электропроводность очень мала. Оксоніевыя основанія следовательно очень слабы и соли ихъ (поскольку они представляютъ это названіе) должны проявлять свойства солей слабыхъ основаній. Главнымъ образомъ это зависитъ отъ сильнаго гидролитическаго расщепленія, которое они претерпѣваютъ въ водныхъ растворахъ. Дѣйствительно какъ показалъ Ватъденъ, водный растворъ соли диметилпирона проявляетъ всѣ свойства сильно гидролизованнаго соединенія. Прежде всего онъ даетъ очень сильную кислую реакцію, но конечно въ растворѣ содержится одновременно и нерасщепленная оксоніевая соль.

Именно если водный растворъ пикриновой кислоты, послѣ прибавленія къ нему диметилпирона, взболтать съ бензоломъ, то бензолъ извлекаетъ меньшее количество пикриновой кислоты, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда въ растворѣ нѣтъ диметилпирона. Это явленіе зависитъ отъ образования соли, такъ какъ оно уменьшаетъ количество свободной пикриновой кислоты (24).

Далѣе, гидролизъ можно быть опредѣленъ по пониженію точки замерзанія. Если опредѣлить послѣднюю сначала для чистой соляной кислоты при различныхъ концентраціяхъ, затѣмъ для тѣхъ же самыхъ растворовъ съ примѣсью диметилпирона, то пониженіе точки замерзанія въ послѣднемъ случаѣ будетъ меньше суммы пониженій, производимыхъ соляной кислотой и диметилпирономъ въ ихъ чистыхъ растворахъ. Кроме того разнѣца между вычислѣаемыми такимъ образомъ и измѣряемыми величинами глѣе мѣньше, чѣмъ слабые растворы, какъ это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ: прибавленіе 3 куб. сант. нормальнаго раствора соляной кислоты къ 10 куб. сант. воды вызываетъ депрессию въ 0,846°, прибавленіе 0,1262 гр. диметилпирона къ этому раствору 0,936° (сравнительно съ чистой водой, то же самое количество диметилпирона, растворенное въ 1,3 куб. сант. воды, понижало точку замерзанія на 0,142°. (Сумма депрессій достигала такимъ образомъ 0,846° + 0,142° = 0,988°, между

— для этого такъ допускають строение аналогичное аммиаку съ темъ, что и по внешнему соединению сходны

и способность давать настоящи соли посредствомъ присоединения кате-

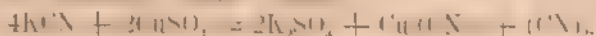
тион-виетей особенно сходно у предельныхъ соединений элементовъ

и даже, одного для сходности, прилагаетъ, какъ это уже давно было у древнихъ элементовъ, шаръ сферы (67)

Соединенія ціана.

Ціанъ CN_2 .

251 Этотъ газъ можно получить, нагреваемъ циановой ртутью $Hg(CN)$ которая при этомъ разлагается на ртуть и ціанъ. При этомъ, при избытокъ продукта, получается бурое аморфное полимерное видоизмѣненное ціана парацантъ, $(CN)_x$, которое при очень высокой температурѣ превращается въ ціанъ. Лучшій способъ получения состоитъ въ томъ, что растворъ цианетого калия выливаютъ въ растворъ сернокислотой мѣди. Циановая мѣдь, которая тогда была бы получившаяся, сейчасъ же разлагается на цианетую мѣдь и ціанъ.



реакція совершенно аналогичная действию йодоватокислотой соли на растворъ сернокислотой мѣди, при чемъ получается йодистая мѣдь и свободный йодъ.

Ціанъ родствененъ цианетовой кислотѣ. Такъ, онъ получается при нагревании цианетовокислота аммонія съ водоотнимающими веществами (Р₂O) и йодотъ ціанъ, растворенный въ серной кислотѣ, присоединяя 4 мол. воды, переходить въ цианетовую кислоту аммонія (165). На основаніи этихъ фактовъ ціанъ долженъ рассматриваться какъ нитрилъ цианетовой кислоты, поэтому его строение $N \equiv C - C \equiv N$.

Онъ представляетъ интересную аналогію съ галогенами, изъ чего было уже сказано при описаніи другого способа получения его. Такимъ же аналогично проявляется въ слѣдующихъ фактахъ, каковы сторасть какъ въ струѣ хлора такъ и въ атмосферѣ цианетовой ртутной пары при этомъ получается KCN . При пропускании ціана въ каплевый потокъ получается цианетид калия KCN и циановокислотный калий $KCNO$ которые образуются совершенно аналогично KCl и $KClO$ при пропускании хлора въ растворъ фѣдкаго калия.

Ціанидное серебро представляетъ собою творожистую массу, нерастворимую въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ и растворяется въ аммиакѣ такъ же, какъ и хлористое серебро.

Ціанъ представляетъ собою безцвѣтный газъ съ рѣзкимъ запахомъ; въ жидкомъ состояніи кипитъ при -20.7° и устойчивъ по отношению къ высокой температурѣ. Онъ растворяется въ водѣ; водный растворъ по ис-

течении некоторого времени выделяет бурные аморфные хлопья так называемую азотамминовую кислоту, и горит пламенем, окаймленным пурпуровой каймой.

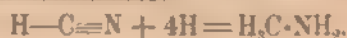
Синильная кислота (цианистоводородная кислота) HCN

252 Соли синильной кислоты получаются при нагревании до температуры красного каления азота и углерода в присутствии сильных оснований, либо при накаливании смеси углерода и цианогеновой соли в атмосфере азота. При нагревании содержащих азот, цианидных веществ, с бромидом щелочных металлов (или щелочными металлами) получают цианистые соединения (**4**). При пропускании аммиака над раскаленными углями получается цианистый аммоний. При пропускании электрических искр от индукционного аппарата через смесь ацетилена и азота получается синильная кислота, так как ацетилен может быть получен из элементов (**133**), то в этом способе мы имеем средство получить синильную кислоту из элементов. Обыкновенно синильную кислоту получают нагреванием келлои криваной соли (**253**) с разбавленной серной кислотой. Из десятияти получают водный раствор синильной кислоты, из которого фракционной перегонкой получается безводная синильная кислота. Безводная представляет собою безвкусную жидкость с запахом напоминающим запах горького миндаля, точка кипения ее ниже 26° , а точка плавления -14° .

Синильную кислоту можно сохранять в чистом виде, водный раствор ее постепенно распадается с образованием бурной аморфной не растворимой массы, в растворе же, между прочим, оказывается муравьино-кислотный аммоний.

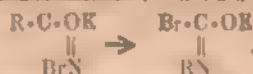
Синильная кислота так и содержится в жидком состоянии, представляя собой очень ядовитый газ. В смеси с воздухом, при вдыхании воздуха, в котором содержится одна часть синильной кислоты к 1000 частям воздуха, в течение 24 ч., как и до этого, тут же умирает. Попр. Хим. **274** (так говорится в связи с исследованием Дюкло, который разработал соль Шю-а, как и лед азот криваной соли, водные растворы которой не представляют опасности, совершенно безвредны).

Синильная кислота должна рассматриваться, как нитрил муравьиной кислоты $\text{H}-\text{C}(\text{O})\text{N}$ $\text{H}-\text{CN}$. Это допущение подтверждается следующим образом: при перегонке муравьинокислоты аммония получается синильная кислота; наоборот, последняя, как это было показано выше, присоединяет воду и переходит в муравьинокислотный аммоний. Затем формула $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ подтверждается образованием синильной кислоты из хлороформа $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Cl}$, при нагревании последнего со спиртовым раствором аммиака и небольшим количеством кали. При восстановлении ее получается метиламин:



каки образует по тому соединению $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow OK \\ \searrow NR_1 \end{smallmatrix}$ и 307) где хотя и не указывается, но такое, которое может быть выделено.

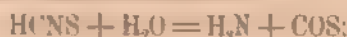
Что касается реакции по отношению к азоту, то реакция с гидроксидом аммония и азотной кислотой приводит к образованию нитрата аммония.



Если этот продукт подвергнуть действию азотной кислоты, то образуется нитрат аммония, который при нагревании разлагается на CO_2 и первичный амин.

Тиоциановая кислота или роданистый водород $HCNS$

255 Это тело во многих отношениях напоминает и строение, и свойства циановую кислоту, но гораздо устойчивее по отношению к воде. Водный раствор получается при обработке роданистого бария разведенной серной кислотой. Безводная кислота образуется при действии концентрированной серной кислоты на сильно охлажденный и смоченный PO_5 (для отнятия влаги) роданистый калий, представляет собой при 0 белую кристаллическую массу, которая плавится при 5 н. будучи вынута из охлаждающей смеси, сейчас же (254) очень быстро переходит в полимер. При нагревании с разведенной серной кислотой роданистоводородная кислота присоединяет молекулу воды и при этом разлагается аналогично циановой кислоте:



вместо CO , здесь получается COS , следовательно углерода

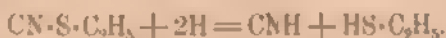
Роданистый калий образуется из роданистого бария при действии азотной кислоты. Роданистый калий образуется из раствора роданистого бария при действии азотной кислоты в виде белого гидрата, оседая. Это вещество в различных агрегатных состояниях — порошкообразное, жидкое, кристаллическое. Оно имеет белый цвет, но при нагревании становится желтым, а при дальнейшем нагревании — красным, как и при нагревании роданистого калия. Роданистый калий имеет свойство очень сильно поглощать влагу, и при нагревании (в атмосфере азота).

От роданистовых кислот структура которых так же мало известна, как и циановых кислот, можно так же путем пропускания дымчатого азота через азиды роданистовых кислот (или азиды роданистовых кислот) получать роданистоводородную кислоту. Роданистоводородная кислота имеет структуру $\begin{array}{c} S \cdot R \\ \diagup \\ C \cdot N \\ \diagdown \\ S \end{array}$ и азиды роданистовых кислот $\begin{array}{c} S \cdot R \\ \diagup \\ C \cdot N \\ \diagdown \\ S \end{array}$.

Первые получаются при действии йодопроизводных углеводородов жирного ряда на родановы соли:



Они представляют собой нерастворимы въ водѣ жидкости, обладающія запахомъ лука. Какъ отдѣляемъ, такъ и восстанавливаемъ, можемъ сказать, что въ этихъ соединенияхъ предѣльный водородный радикалъ тѣсно связанъ съ сѣрой. При восстановлении получаютъ меркап- и синильная кислоты (которые при дальнейшемъ восстановлении даютъ метиламинъ):

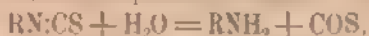


Оксидовъ получаютъ предѣльныя сульфокислоты, напримеръ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (68).

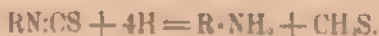
Они обладаютъ той особенностью, что при нагревании переходятъ эфиры изотиоциановой кислоты роданистый аллилъ $\text{CN}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, вѣтериваетъ это превращеніе уже при перетяжѣ.

Эфиры и соотвѣтственной кислоты по одному изъ своихъ представителей изотиоциановому аллилу, обладающему своеобразнымъ запахомъ горчичныхъ сѣмянъ, называются также часто горчичными маслами. Изъ слѣдующихъ реакцій видно, что въ этихъ соединенияхъ предѣльный водородный радикалъ присоединенъ къ азоту и, следовательно, имъ нужно приписать строеніе $\begin{array}{c} \text{N}\cdot\text{R} \\ | \\ \text{S} \end{array}$.

При действии концентрированной сѣрной кислоты горчичныя масла присоединяютъ воду и даютъ первичныя амины и сѣрчаное углерода:



При восстановлении одновременно получаютъ первичныя амины и триэтомелленъ $(\text{CH}_3\text{S})_3$ который получается полимеризацией первоначально образующагося тиометила CH_3S соединеннаго въ свободномъ состояніи:



Цианамидъ $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ получается между прочимъ изъ хлористаго цинка и аммиака; онъ представляетъ собою бѣзцвѣтную кристаллическую гигроскопическую массу. Его водородные атомы способны замѣщаться атомами металловъ, напримеръ серебра. Онъ легко полимеризуется. Его серебряное производное и представляетъ то удивительное свойство, что не растворяется въ слабомъ аммиакѣ, который растворяетъ большинство соединенийъ серебра.

При накаливании докрасна карбида кальция въ струѣ азота получается кальційцианамидъ:



это соединение может быть также получено при взаимодействии смеси известки и азота в атмосфере азота. Полученный таким образом сырой продукт называется азотитом и затем и востребован как удобрение. Потому что он, волею разлагаясь на углекислый кальций и аммиак, при обсыхании и температуре медленнѣе, при нагревании под давлением—быстро:

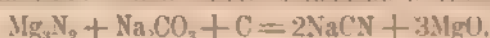


Этот процесс обусловливает и значение NH_3 изъ воздуха.

При нагревании карбиды бария в атмосфере азота образуются цианидный барий:



Зная мы имеем, способ, по которому цианидами соединены и азотом воздуха. При соединении азота этим способом очень обильна реакция. Азотистого калия. Магнийское соединение Mg_2N_2 также очень легко превращаясь в цианидный калий (натрий при нагревании) со съединением содами этих металлов и азотом:



Получение в чистом виде самого магнисиана азотистого можно не производить, а прямо действовать азотом на смесь магнисиана карбоната и угля при высокой температуре:



Гремучая кислота.

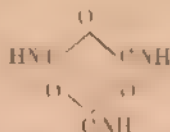
256 Если ртуть или серебро азотую кислоту в чистом, заставив действовать одну из двух в общности, то получается эти гремучей кислоты азотистые газы, которые являются гремучими газами HCN_3O которая служить для приготовления пистоновъ.

Мы уже упоминали въ п. 241, что гремучая вода может быть взорвана при помощи небольшого количества гремучей ртути. То же самое можно сказать и о других взрывчатых веществахъ ввиду того что гремучая ртуть играет важную роль как зачаток при работѣ съ взрывчатыми веществами.

Гремучие серебро $\text{Ag}(\text{CN})_2$ и ртуть $\text{Hg}(\text{CN})_2$ являются тогда для гремучей ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ употребляют для изготовления и др. Вряд ли можно считать въ высшей степени драгоценнымъ образомъ, азотера для газа оо очень очищена отравившему гремучее серебро. По поводу употребления взрывчатъ небольшое количество незначительное, безъ всякаго вреда для пользы. Газ разлагается только газомъ, въ который оно входитъ въ составъ гремучее серебро.

Сама гремучая кислота представляет собою чрезвычайно устойчивое летучее соединение, напоминающее по своему запаху синильную кислоту и обладающее чрезвычайно ядовитыми свойствами. Строение гремучей кислоты вѣроятно $\text{C} \equiv \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$. По крайней мѣрѣ при реактивъ хлористого ацетила на гремучую ртуть получается соединение $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CN})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ въ другой стороны при обработкѣ съ соляной кислотой гремучая кислота приотщепляетъ воду, при чемъ образуются гидроксиминъ и муравьиная кислота. Действие брома на гремучую ртуть ведетъ къ соединению $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ которому приписывается строение:

Строение цианелида вѣроятно выражается формулой:



потому что соединение это вѣроятно устойчиво, чѣмъ двууглекислота и рѣдкая етилъ, диэтилъ и др., на успехе тому и аммиакъ уже при продолжительномъ ~~нахождении~~ нахождении съ водою точно такъ же, какъ и азотистые гидр., одерживающіе же углероднокислородное соединение Полимеризация циануровой кислоты и амидатидида протекаетъ только въ атмосферическомъ давленіи. Изъ формулы видно также что цианелидъ не даетъ никакихъ солей кромѣ рѣзкихъ, въ чемъ выражается способность этого тела вступать въ азотомъ.

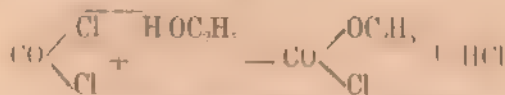
Производныя углекислоты.

258 Углекислота H_2CO_3 неизвѣстна въ свободномъ состояніи: водный растворъ углекислоты принимаютъ за ея растворъ, она распадается въ высшей степени легко на воду и ангидридъ CO_2 двуокись углерода или ангидридъ угольной кислоты. Это двучисловая кислота. Такъ какъ угольная кислота и ея соль разсматриваются въ неорганической химіи, то мы ограничимся здѣсь разсмотрѣніемъ только нѣкоторыхъ органическихъ ея производныхъ.

Фосгенъ COCl_2 .

259. Фосгенъ получается присоединеніемъ хлора къ окиси углерода. Свое названіе фосгенъ получилъ отъ Лави, который ошибочно полагалъ, что это присоединеніе происходитъ только на солнечномъ свѣтѣ; это газъ съ рѣзкимъ запахомъ. Въ бензолѣ онъ легко растворяется; въ жидкомъ видѣ идетъ въ продажу и служитъ для различныхъ реакцій. Фосгенъ долженъ разсматриваться какъ хлорангидридъ угольной кислоты.

За это допущеніе говорятъ слѣдующіе факты: съ водою онъ реагируетъ медленно, образуя угольную кислоту и углекислоту, со спиртомъ при обыкновенной температурѣ онъ даетъ сначала эфиръ хлоругольной кислоты:



При болѣе продолжительномъ дѣйствіи спирта или алкоголята натрія получается эфиръ угольной кислоты $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

При дѣйствіи аммиака оба атома хлора замѣщаются амидогруппами: такимъ образомъ получается $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, амидъ угольной кислоты, мочевины. Всѣ эти замѣщенія характерны для хлорангидридовъ кислотъ.

Эфиръ хлоругольной кислоты (называемые также эфирами хлоруглеродной кислоты) представляютъ собой безвѣщныя жидкости съ рѣзкимъ

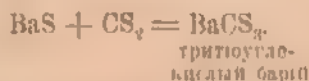
содержащих растворы. Они могут служить для того, чтобы вводить в составы (С.О.И.П., 248). Физические свойства углекислоты также имеют значение для ее применения и превращения в воду, что легко объясняется

Сфроуглерод, CS_2 .

260 Это соединение может быть получено непосредственно синтезом путем при пропускании паров серы над раскаленным углем. Такой же и технический способ его получения. Полученный таким образом сырой сфроуглерод обладает в высшей степени прожорливостью, который может быть устранен перегонкой. Очищенный сфроуглерод представляет почти безвязную, сильно преломляющую жидкость с эфирным запахом и точкой кипения 46° . В воде нерастворимым, удельный вес достигает 1,262 при 20° . Сфроуглерод представляет собой чрезвычайно легко воспламеняющуюся жидкость, пары его производят отравляющее действие при вдыхании и поэтому при работе с этим веществом нужно принимать некоторые предосторожности. Сфроуглерод представляет собой прекрасный растворитель для экстрагирования жиров из костей, точно так же как и масла; он находит широкое применение при извлечении масел из масличистых семян, сыпцов и т. д., а также служить для „вулканизирования“ каучука.

Сфроуглерод представляет собою устойчивое соединение, не смотря на свою эндотермическую реакцию образования (ср. „Неорг. Хим.“ п. 119). Он не разлагается при нагревании, но его парь может быть взорван при помощи гремучей ртути. При обыкновенной температуре почти не действуют на него, однако в присутствии вещества, передающего свойства, хлор, или бром, получается четыреххлористый (или четырехбромистый) углерод.

CS_2 так же, как и CO , представляет собою кислотный ангидрид или сфроангидрид. Присоединением сернистых щелочей образуются тритиоуглекислые соли:



Бариевая соль, желтого цвета и трудно растворима в холодной воде. Высшей тритиоуглекислая кислота H_2CS_3 может быть получена из ее солей при помощи разведенных кислот в виде неустойчивой маслянистой жидкости. Ея калиевая соль применяется для истребления виноградной вши.

При присоединении алкоголя к калию сфроуглероду получается калиевая соль ксантогеновой кислоты:

ОН Д



СК

Образующийся при этом углеродистый водород (угарный газ) как опасный для здоровья газ, выходящий из котлов, должен быть своевременно выведен из котельной комнаты. Кроме того, при работе котла с угарным газом, необходимо соблюдать осторожность, так как он может вызвать отравление. Кроме того, при работе котла с угарным газом, необходимо соблюдать осторожность, так как он может вызвать отравление.

Съединения углерода COS.

261 Метилсульфид (CS₂) — это бесцветная, легко летучая жидкость, которая имеет неприятный запах. Она используется в промышленности для получения различных соединений углерода, таких как метилсульфид, метилсульфон и метилсульфоксид.



Образующийся при этом углеродистый водород (угарный газ) как опасный для здоровья газ, выходящий из котлов, должен быть своевременно выведен из котельной комнаты. Кроме того, при работе котла с угарным газом, необходимо соблюдать осторожность, так как он может вызвать отравление.

Соединения углерода (COS) — это бесцветные, легко летучие газы, которые имеют неприятный запах. Они используются в промышленности для получения различных соединений углерода, таких как метилсульфид, метилсульфон и метилсульфоксид.

Соединения углерода (COS) — это бесцветные, легко летучие газы, которые имеют неприятный запах. Они используются в промышленности для получения различных соединений углерода, таких как метилсульфид, метилсульфон и метилсульфоксид.

ОН Д



СК

Мочевина CON₂H₄

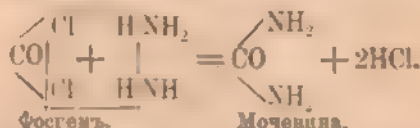
262 Мочевина — это бесцветная, кристаллическая соль, которая имеет неприятный запах. Она используется в промышленности для получения различных соединений углерода, таких как метилсульфид, метилсульфон и метилсульфоксид.

Таким образом, мочевина — это бесцветная, кристаллическая соль, которая имеет неприятный запах. Она используется в промышленности для получения различных соединений углерода, таких как метилсульфид, метилсульфон и метилсульфоксид.



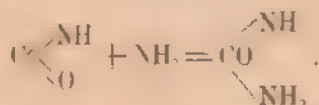
Выпариванием досуха получают смѣсь мочевины и азотнокислаго бария, изъ которой мочевины и выделяютъ крепкимъ спиртомъ.

Мочевина является конечнымъ продуктомъ превращений, претерпѣваемыхъ бѣлковыми веществами въ живомъ человеческомъ тѣлѣ. Мы видѣли (259), что мочевины соответствуетъ способу ея образованию изъ хлорагида угольной кислоты, фосгена, можетъ разсматриваться, какъ амидъ этой кислоты. Откуда ея строение:



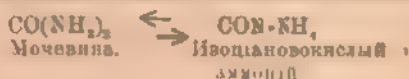
Мочевина, аналогично амидамъ кислоты, получается также дѣйствіемъ амміака на сложные эфиры угольной кислоты.

Затѣмъ она получается присоединеніемъ амміака къ циановой кислотѣ:



Изоциановокислый аммоній въ водномъ растворѣ при выпариваніи переходитъ въ мочевины. Это явленіе послужило основой синтеза Веллера, который получилъ мочевины при выпариваніи растворовъ 2KNCN и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1).

Ваткеггъ и Гахель установили важную въ истории химіи реакцию. При этомъ оказывается, что происходитъ обратная реакция превращенія мочевины въ изоциановокислый аммоній, и наоборотъ, мочевины вѣрнѣе въ кипящую воду то легко растворяется, иногда даже въ азотнокислымъ серебромъ осадокъ циановой кислоты. Значитъ существуетъ равновѣсіе:



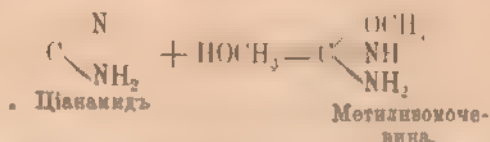
Химическое равновѣсіе смещено въ сторону мочевины, такъ какъ растворъ въ состояніи равновѣсія содержитъ только небольшое количество циановой аммоніи. На состояніи равновѣсія температура оказываетъ мало вліянія, отсюда слѣдуетъ, что превращеніе соединений другъ въ друга сопровождается только небольшимъ калорическимъ эффектомъ (100).

263. Мочевина кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, похожихъ на кристаллы азотнокислаго калия, она легко растворима въ водѣ и спиртѣ и плавится при 132° . Какъ аминъ, она присоединяетъ кислоты, но только одинъ эквивалентъ и образуетъ съ ними соли. Изъ этихъ солей азотнокислая $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и щавелевокислая $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ трудно растворяются въ растворахъ соответствующихъ кислотъ.

Во многих случаях, особенно при некоторых конденсационных процессах, мочевина реагирует такъ, какъ будто бы она имѣетъ стро-

ение $\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OH} \\ \swarrow \text{NH}_2 \end{matrix}$. Эфиръ этой изомочевины получается присоединеніемъ метило-

вого спирта къ ціанамиду. Это присоединеніе легко происходитъ въ присутствіи HCl :

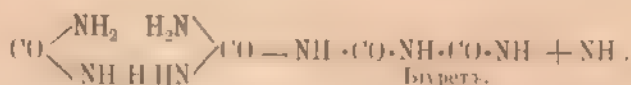


Строеніе этого соединенія, кромѣ способа его образованія, доказываетъ еще и тѣмъ, что при нагрѣваніи его съ соляной кислотой получается хлористый метиль. Следовательно, CH_3 связанъ не съ азотомъ,

такъ какъ метилмочевина $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \swarrow \text{NHCH}_3 \end{array}$ при такой же обработкѣ соляной кис-

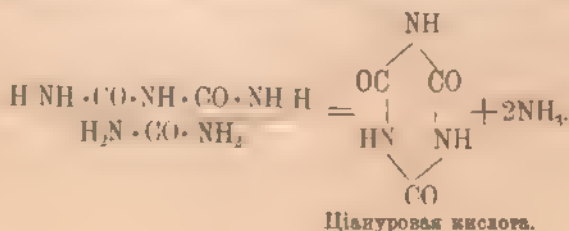
лотой даетъ метиламинъ.

При нагрѣваніи мочевины сначала плавится, затѣмъ происходитъ выдѣленіе газовъ, которые главнымъ образомъ состоятъ изъ аммиака (и углекислоты). Черезъ некоторое время масса снова затвердѣваетъ (здесь главными реакціями являются слѣдующіе процессы: изъ двухъ молекулъ мочевины выдѣляется одна молекула аммиака, при чемъ образуется буре-
ть:



Буреть кристаллизуется въ длинныхъ иголкахъ и разлагается въ разбавленномъ при 190° въ щелочномъ растворѣ буреть даетъ съ сѣрнокислотой илѣю характерное фиолетовое окрашиваніе (буретовая реакція).

При дальнѣйшемъ нагрѣваніи буреть, выдѣляя аммиакъ, присоединяетъ одну молекулу неизмѣненной мочевины и даетъ ціануровую кислоту



При нагревании съ основаниями моче-вина разлагается такъ же, какъ амиды кислотъ. Она даетъ углекислоту и аммиакъ.

Количество моче-опредѣленіе мочевины въ моче имѣетъ большое значеніе для физіологической химіи. Существуютъ различные способы промѣнать то опредѣленіе. Способъ Бунзена покоится на томъ, что моче-вина при нагревании съ аммиачнымъ растворомъ хлористаго барія разлагается на углекислоту и аммиакъ. Слѣдовательно, получается углекислый барій, который можетъ быть собранъ и взвѣшенъ. Въ основѣ метода Кнорпа лежитъ то обстоятельство, что растворомъ брома въ казиномъ ще окси (такъ называемый „бромный щелокъ“, который содержитъ бромноватистокислый катионъ) изъ раствора мочевины выделяется свободный азотъ цѣлкомъ улавливаемый и измѣряемый. Это газа можетъ быть найдено количество мочевины. Методъ Гиттрера основывается, главнымъ образомъ, на томъ, что азотъ (или оксидъ азота) даетъ въ разномъ растворѣ мочевины осадокъ состава $2\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Избытокъ газу (или азоту) или углекисл. по тому, что газу Гиттрера изъ раствора даетъ съ гасе водомъ белый осадокъ, основанъ растворъ соли.

Въ моче кромѣ мочевины, содержатъ еще и другія вещества, три изъ ко-рыхъ, мы наемъ опредѣлять мочевины. Изъ методовъ физіологической химіи мож-но только указать, какъ по смотрѣ на то можно опредѣлить количество ея содержаніе въ моче.

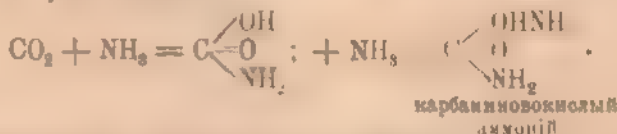
Изъ гидробиоксида азота и гидрата $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ получается семикарба-зидъ $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, соединение которое является при 6 вѣдѣвается на аль-дегиды и кетоны какъ гидроксиминъ:



Получаемыя такимъ образомъ соединенія называются семикарбазопами, часто хромато при та тизуи я, вѣдѣваясь что они применяются для отдѣленія и от-дѣленія альдегидовъ и кетоновъ изъ смѣсей.

Производныя карбаминовой кислоты.

264. Свободная карбаминовая кислота $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, полуамидъ уголь-ной кислоты, неизвѣстна, извѣстны только соли, сложные эфиры и хло-рангидридъ ея. Ея аммоніиная соль получается соединеніемъ сухой углекислоты съ сухимъ аммиакомъ:

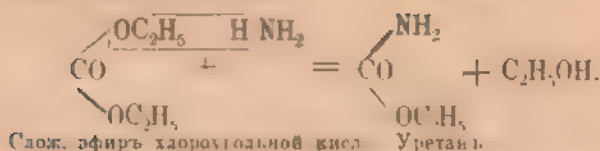
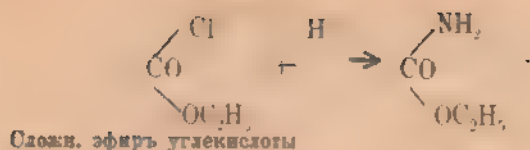


При пропускании углекислоты въ аммиачный растворъ хлористаго кальция не образуется осадка, такъ какъ здѣсь образуется растворимый

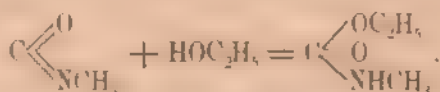
въ водѣ карбаминовокислый кальцій $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{Oca} \\ \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$. Растворы солей карбаминовой

кислоты при нагревании легко переходятъ въ углекислыя соли и аммиакъ.

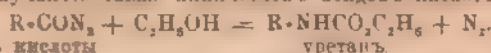
Эфиры карбаминовой кислоты носятъ общее названіе уретановъ. Они получаютъ при дѣйствіи эфировъ угольной или хлороугольной кис-лоты на аммиакъ или амины.



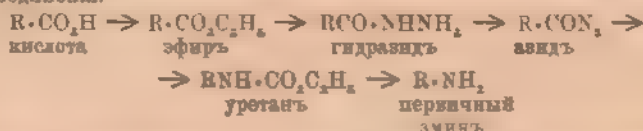
Уретаны образуются также присоединениемъ спирта къ эфирамъ изоціановой кислоты:



Уретаны получаютъ также кипячениемъ азидовъ кислотъ со спиртомъ



Такъ какъ азиды соответствующихъ кислотъ легко получается (105) съ другой стороны изъ уретановъ легко можно получить соответствующие амины, то здесь мы имѣемъ путь для замѣщенія карбоксида амидогруппой онъ ведетъ черезъ слѣдующія соединенія:



Уретаны могутъ перегоняться безъ разложенія обыкновенный уре-

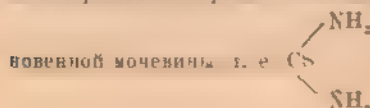
танъ $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ плавится при 51° и очень легко растворяется въ водѣ.

При кипяченіи съ основаниями уретанъ разлагается на спиртъ, углекислоту и аммиакъ.

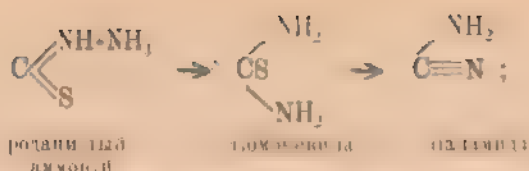
При вложеніи въ сильно концентрированную азотную кислоту образуется нитроуретанъ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C} \cdot \text{N}(\text{NO}_2)_2$, который при осторожномъ расщепленіи даетъ нитримидъ NH_2NO_2 („Неорг. Хим“, п. 130).

Тіомочевина CSN_2H_4 .

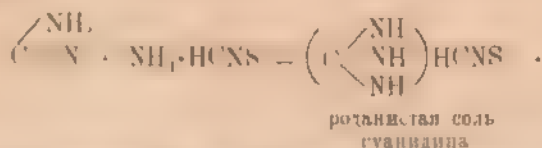
265. Какъ изотіонный аммоній можетъ перегруппировываться въ мочеви-
ну, тѣмъ же самымъ путемъ возможна перегруппировка изотіоциановокислаго ам-
мония роданистаго аммонія въ тіомочевину что достигается на рѣзаніемъ сухой
соли, однако перегруппировка протекаетъ не такъ просто какъ мочевины при
нагрѣваніи переходитъ обратно въ роданистый аммоній. На основаніи этого спо-
соба образованія строеніе тіомочевины принимается аналогичнымъ строенію обик-



Однако извѣстны произвольныя тіомочевины,



Къ послѣднему присоединяются молекулы еще неизмѣненнаго роданистаго аммонія:



Гуанидинъ представляетъ собой кристаллическую безцвѣтную массу, распыляющуюся на воздухѣ и притягивающую влагу. Онъ представляетъ сильное основаніе, и многія изъ его солей хорошо кристаллизуются. Изъ сравненія гуанидина съ мочевиной, которая имѣетъ нейтральную реакцію, видно какъ сильно повышаются основныя свойства мочевины при замѣщеніи кислорода въ карбонильной группѣ имидазольной.

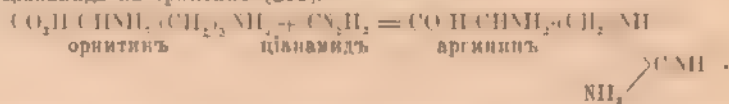
Если нитропроизводное гуанидина вѣсти при низкой температурѣ въ серную кислоту, то получается нитрогуанидинъ $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$.

который въ дѣствіе своей малой растворимости выплываетъ при выливаніи реакціонной смѣси въ холодную воду. При восстановленіи изъ него по-

лучается амидогуанидинъ $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Постѣдний при кипяченіи съ

разбавленными кислотами или щелочами разлагается, образуя углекислоту, аммиакъ и діамидъ или гидразинъ $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{NH}_2$. Отсюда видно строеніе нитро- и амидопроизводнаго.

Важнымъ производнымъ гуанидина является азидиуръ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, толучимый изъ цитрусовыхъ растеній; онъ можетъ быть доведенъ въ цитраминъ дѣствіемъ цианамидна на орнитинъ (200):



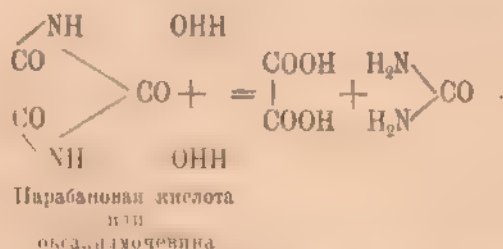
Не совсемъ точно выразено дѣло, обозначающее цитраминъ, но такъ какъ это принято здѣсь, вѣи группѣ $\alpha\text{-NH}_2$.

Группа мочевоы кислоты.

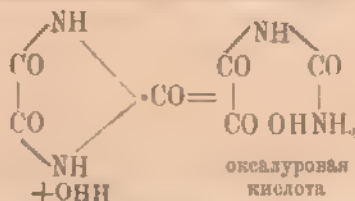
267 Мочевая кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, названная такъ потому, что встрѣчается въ мочѣ въ небольшихъ количествахъ, представляетъ собою центръ группы своеобразныхъ производныхъ мочевины. Она состоитъ въ

близкомъ родствѣ съ уреидокислотами и кислотными уреидами. Они представляютъ собой амидокислоты и соответственно амиды кислоты, которая вмѣсто группы NH_2 содержитъ остатокъ мочевины: $\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$.

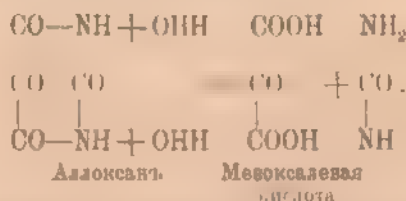
Примѣромъ уреидовой кислоты является парабабовая кислота $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$, которая получается окислениемъ мочевиной кислоты. Если ее нагревать долгое время съ разбавленными щелочами, то она присоединяетъ двѣ частицы воды и распадается на мочевины и оксалуевую кислоту. На этомъ основаніи парабабовую кислоту можно разсматривать, какъ оксалид мочевины:



При осторожномъ нагреваніи съ разбавленными щелочами присоединяется только одна частица воды и получается оксалурувовая кислота:

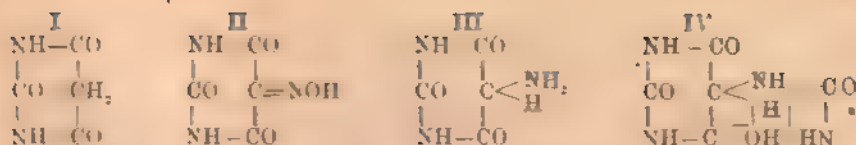


Важнымъ продуктомъ расщепленія мочевиной кислоты является аллоксанъ $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$, который получается окислениемъ ее при помощи азотной кислоты. Такъ какъ при обработкѣ щелочами она присоединяетъ двѣ частицы воды и распадается на мочевины и мезоксалуевую кислоту, то аллоксанъ можно разсматривать, какъ мезоксалид мочевины:



Окисленіе аллоксана азотной кислотой даетъ углекислоту и парабабовую кислоту.

Если аллоксанъ подвергнуть воздействию щелоча при помощи хлористого олова, то образуется аллоксантиинъ:

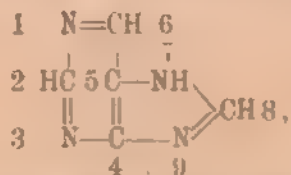


Она отличается от мочевой кислоты только тем, что содержит больше одной частицей воды. Последняя, как это ясно из формулы, может отщепляться уже при выделении с очень большим избытком 2H^+ сильной кислоты, при чем получается соединение с строением мочевой кислоты, которая действительно тождественна с последней.

Мочевая кислота очень трудно растворима в водѣ, она растворяется в концентрированной серной кислотѣ и выпадаетъ изъ этого раствора при разбавлении его водой. Смотря по тому, одинъ или два атома водорода замѣнены металломъ, эта кислота даетъ два ряда солей. Средняя натриевая соль $(\text{H}_2\text{O})\text{N}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ гораздо легче растворима в водѣ, чѣмъ кислая соль $2(\text{H}_2\text{O})\text{N}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Средняя литиевая соль ея довольно легко растворима в водѣ.

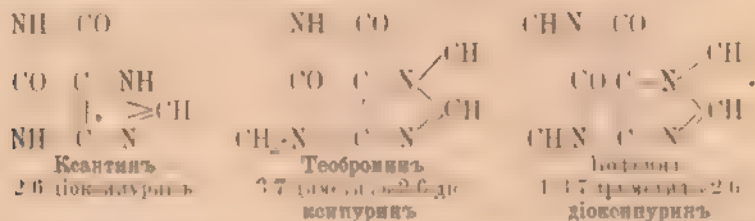
Мочевая кислота содержится въ мочѣ позвоночныхъ только въ очень небольшихъ количествахъ. Экскременты птицъ, пресмыкающихся и мѣлй состоятъ главнымъ образомъ изъ аммоніальныхъ солей этой кислоты; экскременты мѣлй, напр., представляютъ собою хороший исходный матеріалъ для получения мочевой кислоты. При некоторыхъ патологическихъ явленияхъ въ человѣчeskомъ организмѣ (напр. при ревматизмахъ) мочевая кислота выделяется въ видѣ трудно растворимой кислой соли въ суставахъ и т. д. Въ качествѣ лекарства употребляется литиевая вода вследствие растворимости литіевыхъ солей мочевой кислоты.

268 Существуетъ довольно большое число соединений, имѣющихъ тотъ же самый углеводородный скелетъ, какъ и мочевая кислота, эти вещества отчасти животного, отчасти растительнаго происхожденія. Къ первымъ принадлежатъ гипоксантинъ $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$, ксантинъ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3$ и гуанинъ $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$; къ последнимъ растительныя основания теоброминъ $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ и кофеинъ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Для того, чтобы дать имъ и принадлежащимъ сюда веществамъ правильную номенклатуру, Э. Фишеръ разсматриваетъ ихъ, какъ производныя пурина (см. ниже)



углеродные и азотные атомы которого онъ нумеруетъ, какъ это показано въ формулѣ. Ксантинъ, кофеинъ и теоброминъ, которымъ нужно припи-

сать нижеследующия формулы и читать тогда стоящие под этими формулами рациональныя названия:



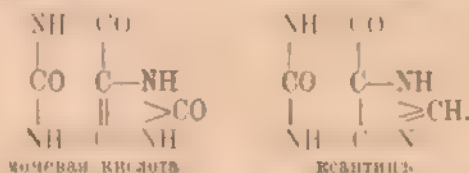
По этимъ формуламъ теоброминъ представляетъ собою диметильное, а кофеинъ — триметильное производное ксантина. Оба первыхъ соединения можно получить изъ послѣдняго введеніемъ соответствующаго числа метильныхъ группъ.

Ксантинъ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ содержится во многихъ тканяхъ нашего тела и представляетъ собою белѣватый порошокъ, плохо растворимъ въ водѣ и обладаетъ только слабыми основными свойствами. Окисленіемъ его получаютъ этиксантинъ и мочевины.

Теоброминъ $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ находится въ какао-бобахъ и имъ и мочевинѣ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ получено очень трудно растворимъ въ водѣ. При окисленіи его получаютъ метилаллоксанъ и монометилмочевину.

Кофеинъ или теинъ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ содержится въ кофе и чаѣ. При тапленіи въ одной чашечкѣ воды въ водѣ издѣлать изъ него вѣтхую сажу, которая хорошо растворимъ въ водѣ. Его получаютъ окисленіемъ теоброминъ. При осторожномъ окисленіи кофеина получаютъ диметилаллоксанъ и монометилмочевину. По предположенію окисленія теоброминъ и кофеинъ утѣвляющагося положеніе метильныхъ группъ въ ихъ молекулахъ.

Сходство строения молекулы мочевиной кислоты съ одной стороны и молекулы ксантина, теоброминъ и кофеина — въ другой — слишкомъ явственно бросается въ глаза:



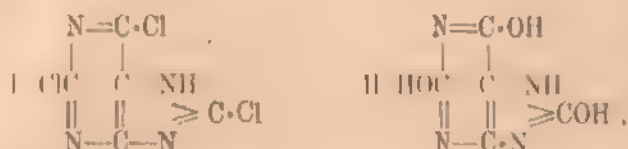
На основании вышеприведенныхъ формулъ ксантинъ представляеть собою продуктъ восстановления мочевиной кислоты, и не было бы удивленія въ опытахъ восстановить послѣднюю въ ксантинъ. Въ 1894 году это удалось Э. Фишеру. Онъ нашелъ нѣсколько путей, ведущихъ отъ мочевиной кислоты къ тремъ названнымъ глѣтамъ. Выбравъ съ тѣмъ, конечно, сдѣлавъ возможнымъ и технически синтезъ важныхъ въ терапевтическомъ отношеніи оснований теоброминъ и кофеинъ изъ мочевиной кислоты.

Прямое замѣщеніе хлорода водородомъ въ мочевиной кислотѣ оказалось очень труднымъ. Э. Фишеръ поэтому замѣнять сначала хлоръ

лородъ при помощи POCl_3 хлоромъ. Въ полученныхъ такимъ образомъ галогенныхъ производныхъ можно замѣнить атомы хлора другими группами или атомами.

При обработкѣ мочевой кислоты POCl_3 сначала получается 8-оксип-2,6-дихлорпуринъ, который при дальнейшей очень осторожной обработкѣ тѣмъ же самымъ реактивомъ даетъ 2,6-8-трихлорпуринъ I.

Мочевая кислота реагируетъ здесь, значить, по таутомерной формулѣ II (250):



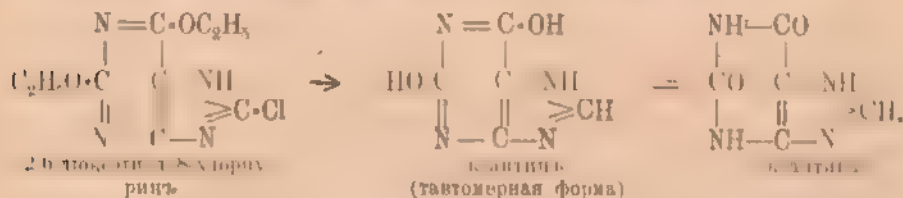
по которой она является тригидроксипуриномъ, въ которомъ при дѣйствии POCl_3 гидроксилы нормальнымъ путемъ замѣщаются хлоромъ.

Трихлорпуринъ при обработкѣ HJ и PCl_5 или O_3 переходитъ въ производный пуринъ:

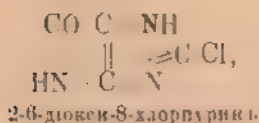


который, при кипяченіи его воднаго раствора съ цинковой пылью даетъ сурьинъ. Пуринъ представляет собою чистое кристаллическое тѣло (точка плавления $216-217^\circ$), очень легко растворимое въ водѣ и имѣющее нѣсколько слабую основную реакцію, что краткая лакмусовая бумажка не окрашивается имъ въ синий цвѣтъ.

Отъ трихлорпурина къ ксантину переходить слѣдующимъ образомъ: въ трихлорпуринѣ атомъ хлора 8 очень устойчивъ по отношению къ щелочамъ, тогда какъ хлорные атомы 2 и 6 обмѣняются сравнительно легко. При обработкѣ трихлорпуринъ этилатомъ натрия только хлорные атомы 2 и 6 замѣщаются группами $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. При нагревании полученаго такимъ образомъ соединения съ водородородной кислотой съ одной стороны происходитъ обмѣливание этихъ группъ, а съ другой атомъ хлора 8 замѣщается водородомъ и въ результатѣ получается ксантинъ:

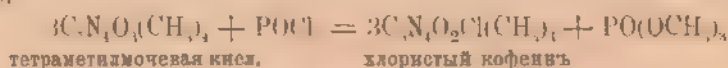


Если же нагревать 2,6-диэтоксип-8-хлорпуринъ съ соляной кислотой, то происходитъ только обмѣливание группъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (оксэтильных группъ) и при одновременномъ они или таутомерной формулы получается:



который при метилировании обменивает его водородный атомъ H на метильную группу, при чемъ получается хлоркофеинъ. Такъ какъ последний легко можно перевести въ кофеинъ водородомъ въ моментъ выделения (in statu nascendi), то эта реакция даетъ возможность получать кофеинъ изъ мочево́й кислоты.

Еще легче удастся провести этотъ синтезъ слѣдующимъ путемъ. А Фишеръ нашелъ, что при помощи очень своеобразнаго способа метилирования, именно вобалтываньемъ мочево́й кислоты въ водномъ щелочномъ растворѣ съ йодистымъ метиломъ, четыре водородныхъ атома ее легко могутъ быть замѣнены метильными группами. Такимъ образомъ получается тетраметилмочево́я кислота. Если ее обработать POCl_3 , то по уравнению:

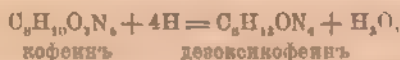


получается хлоркофеинъ, изъ котораго, какъ уже указано выше, легко можно получить кофеинъ.

Объ электролитическомъ возстановленіи производныхъ пурина.

Кофеинъ, ксантинъ, мочево́я кислота и другія подобныя имъ вещества возстановляются и очень трудно при помощи обычныхъ способовъ, очень гладко какъ это удалось Тафелю, присоеди́нить водородъ при электролитическомъ возстановленіи. Для этого ихъ растворяютъ въ 50—75-проц. троякой ки-логл. концентрируется выветривъ съ веществомъ и вливаютъ этотъ растворъ въ пористый сосудъ въ которомъ находится свинцовый катодъ. Этотъ сосудъ ставятъ въ другой сосудъ въ 20—60-проц. троякой ки-логл., въ которую погружены электр. Водородъ, выделяющійся на катодѣ, легко возстановляетъ названное соединеніе.

Ксантинъ и его гомологи требуютъ четыре атома водорода и переходятъ въ денокси́соединенія:



последняя представляетъ собой болѣе или менѣе основную, чѣмъ исходныя вещества обладающія только слабыми основными свойствами.

Замѣчательно продуктъ возстановленія мочево́й кислоты, которая требуетъ шести атомовъ водорода и переходить въ пуронъ:



Кислородный атомъ, находящійся на 6-мѣстѣ, замѣщаетъ водородомъ, при чемъ на этой двойной связи располагаются два водородныхъ атома.



Справедливость этого понимания структуры подтверждается тѣмъ, что пуринъ при нагрѣваніи съ баритовой водой даетъ двѣ частицы CO_2 и следовательно долженъ содержать еще двѣ группы мочевины, чего не было бы, конечно, тогда если бы были восстановлены карбонильныя группы 2 или 8. Точно такъ же для ксантина и его гомологовъ можно доказать, что карбонильная группа 6 превращается при томъ же процессѣ восстановления въ CH_2 . Пуринъ настолько же обладаетъ основными, насколько и каталитическими свойствами и очень устойчивъ по отношению къ окислителямъ.

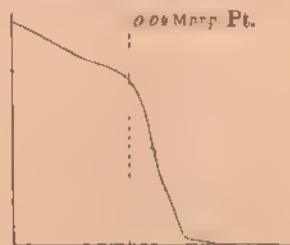
Выходы при этомъ восстановленіи были сначала очень незначительны, не смотря на одинаковыя, съ перваго взгляда, условия опыта однако Тафелю удалось отыскать причины этого явления и наконецъ овладѣть процессомъ.

Отъ запыкала цинковый сосудъ пробкой, черезъ которую совершенно плотно проходила катодъ и газоотводная трубка. Въ той же самой цѣпи былъ включенъ точно такъ же устроенный аппаратъ, въ которомъ заходила только сѣрная кислота безъ пуриновыхъ веществъ. Отъ времени до времени изъ обоихъ аппаратовъ собирався выдѣляющийся въ теченіе минуты водородъ. Равность количества выдѣляющагося водорода представляетъ собой непосредственную мѣру процесса восстановления за эту минуту, такъ какъ она показываетъ, какое количество водорода потребляется въ процессѣ восстановления.

Если это отношение изобразить графически, откладывая на абсциссахъ время, по вѣтвеченіи котораго отбирался водородъ, и на ординатахъ — количество его, то получаютъ фигуру, показанную на рисункѣ 73, въ действительности при нормаль-



Фиг. 73.



Фиг. 74.

номъ теченіи восстановления количества потребленного за единицу времени водорода убываютъ въ томъ же самомъ размѣрѣ, какъ и количества не восстановившихъ еще производныхъ пурина.

Оказалось, что при постоянномъ количестве платинового раствора, а также прибавленіи растворовъ металловъ и другихъ солей понижается потребление водорода восстановительнымъ процессомъ сразу почти до 0 такъ это различіе изображено положительна выражается фиг. 74 (при прибавленіи 0,04 миллгр. платины на 100 кв. см. свѣт. поверхности катода).

Отсюда ясно, что избыток H^+ не принимается свинцом катода некоторых других металлов достаточно, чтобы свинца прекратить электролитическое восстановление.

Обычно дается эта замечательная идея следующим образом: если электрический ток проходить через разбавленную серную кислоту, то водород начинает вылетать, и только при определенной разности потенциалов на электродах (стативе на клеммах). На платинированных платиновых электродах это явление водорода происходит при наименьшей разности потенциалов и поэтому почти совершенно соответствует равенству потенциалов на электродах, которую теоретически можно ожидать от обратимого водород-кислородного элемента с сильной кислотой.

При приближении в качестве электродов других металлов напряжение на клеммах можно достичь боковой шкалы, и следовательно, платиновые водороды, чтобы избыток напряжения потребный для выделения водорода называют "избыточным напряжением". Оно особенно велико для свинца как только так оно падает, избыток H^+ более количество H^+ и, следовательно, избыточное напряжение имеет с ним свинца, и в способных катодных водородов восстановления производная турбина. Таким образом, потому, что причина именно разности потенциалов редуцируется, дефиниция, с которой мы уже разговаривали, разлагающиеся ионы либо давили под которыми выделяется из раствора ионы, записывать только от разности потенциалов. Наименьшая величина можно как выдвигается. Несмотря, вызывая действие, восточная которых колеблется эти небольшой трюк одной амперы до нескольких миллионов атмосферы. Поэтому при появлении катодов, на которых существует избыточное напряжение, возможны восстановления, которых нельзя произвести ни без этого избыточного напряжения, ни каким-либо другим способом.

Вторая часть. Ароматическія соединенія.

Тѣла съ замкнутой цѣпью атомовъ.

Введеніе.

269. Въ первой части мы занимаемся рассмотримъ почти исключительно соединенія съ открытой цѣпью атомовъ, и только въ отдѣльных случаяхъ встрѣчались соединенія съ замкнутой цѣпью. Изъ послѣднихъ можно привести, напр. лактоны, ангидриды двохлорныхъ кислотъ и члены группы мочевиной кислоты. Эти соединенія замкнутая цѣпь которыхъ легко разрывается, стоятъ по ихъ способамъ образованія и свойствамъ такъ близко къ тѣламъ съ открытой цѣпью атомовъ, что ихъ лучше всего разсматривать вмѣстѣ съ послѣдними.

Однако существуетъ большое количество тѣлъ, замкнутая цѣпь которыхъ въ высшей степени устойчива по отношенію къ различнаго рода химическимъ дѣйствіямъ, и свойства которыхъ во многихъ отношеніяхъ существенно отличаются отъ свойствъ жирныхъ соединеній.

Между этими тѣлами первое мѣсто занимаютъ бензолъ и его производныя. Въ бензолѣ, какъ это будетъ доказано далѣе, мы имѣемъ замкнутую цѣпь изъ шести углеродныхъ атомовъ. То же самое нужно сказать объ его производныхъ, *ароматическихъ соединеніяхъ* въ собственномъ смыслѣ слова. Присоединеніемъ водорода бензолъ переводится въ гексаметиленъ C_6H_{12} , который также представляетъ тѣло съ замкнутой цѣпью изъ шести углеродныхъ атомовъ, но по своимъ свойствамъ стоитъ гораздо ближе къ тѣламъ жирнаго ряда. Къ нему примыкаютъ тѣла C_nH_n съ замкнутой цѣпью, содержащей отъ 3 до 6 углеродныхъ атомовъ, обладающія аналогичными свойствами.

Во всѣхъ этихъ тѣлахъ замкнутая цѣпь, *кольцо* образуется только изъ атомовъ *одного и того же* элемента, именно углерода.

Однако извѣстны кольца, въ которыхъ содержатся два или болѣе различныхъ элементовъ, такъ напр. пиридинъ C_5H_5N и его производныя, имѣющія кольцо изъ пяти атомовъ углерода и одного азота: фу р-

фуранъ C_4H_4O имѣть кольцо изъ четырехъ атомовъ углерода и одного—кислорода; въ пирролѣ C_4H_4N кольцо состоитъ изъ четырехъ атомовъ углерода и одного—азота; въ тiофенѣ C_4H_4S мы находимъ вмѣстѣ съ четырьмя атомами углерода одинъ атомъ серы; кольцо пиразола $C_4H_4N_2$ состоитъ изъ трехъ атомовъ углерода и двухъ—азота, и существуетъ еще много другихъ комбинацій.

Затѣмъ существуютъ еще соединенія съ такъ называемыми соединенными кольцами, т. е. съ двумя замкнутыми цѣпями, которыя являются только въ видѣ отдѣльныхъ представителей. Типомъ такихъ соединений является нафталинъ $C_{10}H_8$, въ которомъ связаны вмѣстѣ два бензольныхъ кольца. Соединяться между собою могутъ и различныя кольца: напр., въ хинолинѣ $C_{10}H_7N$ связаны вмѣстѣ кольцо бензола и пиридина. Такъ какъ известны безчисленныя производныя всѣхъ этихъ соединений, то ясно, что эта часть органической химии охватываетъ гораздо большую область, чѣмъ та часть ея, которая трактуетъ соединенія жирнаго ряда.

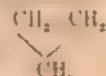
Но описание этихъ производныхъ сильно упрощается предыдущими описаніями первой части, такъ какъ здѣсь мы снова встречаемся со всѣми характерными функциями отдѣльныхъ группъ, функциями спиртовъ, альдегидовъ, кислотъ и т. д., свойства которыхъ мы совершенно исчерпывающимъ образомъ уже разсмотрѣли въ жирномъ рядѣ.

Сначала мы разсмотримъ еще вкратцѣ кольца, состоящія изъ 3—4 атомовъ углерода, и затѣмъ уже обратимся къ важнѣйшему представителю соединений съ замкнутой цѣпью, бензолу и его производнымъ.

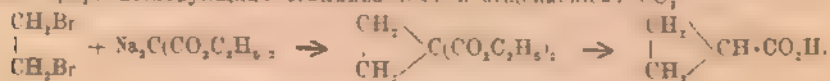
Соединенія три- тетра- и пентаметилена.

I. Соединенія триметилена.

270. Триметиленъ получается дѣйствіемъ натрія на бромистый триметиленъ $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot (CH_2Br)$. Онъ представляетъ особую тѣлу, превращающуюся въ жидкость при 5—6 атмосферахъ давленія, и не взаимодействуетъ съ пропаномъ $CH_3 \cdot (H \cdot CH_2)$, такъ какъ онъ только медленно соединяется съ бромомъ подѣ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта и при томъ снова даетъ бромистый триметиленъ. На основаніи этого

отношенія и его свѣтлза структурная формула триметилена будетъ  Три-

метиленкарбоновая кислота образуется изъ бромистато тилена и диэтрийхлорановаго эфира послѣдующимъ обмыливаніемъ и сплценіемъ CO_2



II. Соединенія тетраметилена.

271. Самъ тетраметилень известенъ. При водномъ его можно получить дѣйствіемъ натрийхлорановаго эфира на бромистый триметиль, таковымъ образомъ получается сложный эфиръ дикарбоновой кислоты тетраметилена

тминь, толуанский бальзамъ, бензойная смола, ваниль. Изученіе ихъ показало, что они главнымъ образомъ состоятъ изъ соединений аналогичнаго характера: они отличаются отъ соединений жирнаго ряда значительно высшимъ процентнымъ содержаніемъ углерода по отношению къ количеству другихъ элементовъ. Изъ тминнаго масла получаютъ цимолъ $C_{10}H_{14}$, изъ толуанскаго бальзама — толуюлъ C_8H_8 , изъ бензойной смолы — бензойную кислоту $C_7H_6O_2$ и т. д. Насыщенные соединения съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ имѣютъ формулу C_nH_{2n} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , $C_{10}H_{20}$.

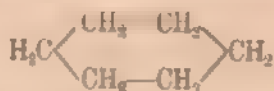
Когда строение этихъ соединений не было еще хорошо известно, они вследствие ихъ запаха относились къ одной группѣ ароматическихъ соединений точно такимъ же образомъ, какъ только благодаря одинаковому наружному виду отнесли обыкновенное масло въ одну группу съ „дуристымъ масломъ“ ($SHCl_3$) и какъ еще теперь соединяютъ въ одну группу по сходству некоторыхъ признаковъ вещества съ недостаточнымъ выясненнымъ строеніемъ, напр. горькія вещества, растительные алкалоиды и растительные пигменты.

Больше обстоятельное изученіе ароматическихъ соединений показало, что эти вещества, отнесенныя сначала въ одну группу на основаніи только внешнихъ признаковъ, должны рассматриваться, какъ производныя одного и того же углеводорода C_6H_6 , бензола, точно такъ же, какъ тѣла жирнаго ряда рассматриваются, какъ производныя метана CH_4 . Напр., при окисленіи толуюла получается бензойная кислота, кальцевая соль которой при перегонкѣ съ известью даетъ бензолъ. При окисленіи цимола получается двуосновная терефталевая кислота $C_6H_4O_4$, которая при такой же обработкѣ даетъ тоже бензолъ, и т. д.

Когда Кекуле открылъ эти факты, вопросъ о строеніи бензола, этого основнаго вещества всѣхъ ароматическихъ соединений, выступилъ на первый планъ. При сравненіи формулы бензола C_6H_6 съ формулой углеводорода съ шестью углеродными атомами изъ парафиноваго ряда, гексана C_6H_{14} , сразу бросается въ глаза меньшее содержаніе водорода въ бензолѣ. Бензолъ содержитъ на 8 атомовъ водорода меньше. Поэтому сначала должно явиться предположеніе, что въ бензолѣ, какъ въ другихъ бѣдныхъ водородомъ соединенияхъ, напр. C_8H_{12} циклоктенъ, $C_{10}H_{16}$ циклодеканенъ и т. д. должны существовать многократныя углеродныя связи. Но свойства бензола противорѣчатъ такому допущенію, ибо тѣла съ многократными углеродными связями очень легко присоединяютъ галоиды, легко окисляются и легко реагируютъ съ хлемеономъ и содой, реагентомъ на двойную связь, найденнымъ Байеромъ (128). Ни одного изъ этихъ свойствъ бензолъ не имѣетъ. Хотя онъ присоединяетъ галоиды, но очень медленно, тогда какъ вещества съ многократными углеродными связями дѣлаютъ это моментально. Онъ очень устойчивъ по отношенію

къ окислителямъ и не реагируетъ съ хамелеономъ и содой. Отсюда мы должны заключить, что въ бензолѣ нѣтъ многократныхъ связей, и поэтому связь углеродныхъ атомовъ въ немъ должна быть совершенно обоимъ рода.

Къ тѣмъ же самымъ результатамъ приходять и совершенно другимъ путемъ Байеръ изучать соединения, двусловныя кислоты и другія которыя могутъ быть произведены отъ гексаметиленъ (циклогексанъ)



обмѣномъ водорода на карбоксиль. Если у этихъ производныхъ гексаметиленъ отнять два или четыре атома водорода, то получаются соединения, имѣющія совершенно тотъ же характеръ, что и вещества съ многократными связями. Если отнять шесть водородныхъ атомовъ, то можно было бы ожидать соединения съ еще болѣе сильнымъ ненасыщеннымъ характеромъ; вмѣсто него однако получается производное бензола, которое не имѣетъ ни одного изъ свойствъ вещества съ двойной связью. После отнятія третьей пары водородныхъ атомовъ проявляются вдругъ свойства совершенно отличныя отъ тѣхъ, которыми обладало вещество по отнятію первой и второй пары.

Для выясненія этого совершенно особеннаго рода связи углеродныхъ атомовъ въ бензолѣ, намъ необходимо въ первую голову знать, какъ соединены шесть атомовъ водорода съ атомами углерода. Для этого достаточно знать два факта. Во-первыхъ, бензолъ не имѣетъ изомерныхъ однозамѣщенныхъ производныхъ; во вторыхъ, двузамѣщенный продуктъ бензола можетъ являться въ трехъ изомерныхъ формахъ. Извѣстно, напр., только одинъ монобромбензолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и три изомера дибромбензола, обозначаемые приставками орто-, мета-, и пара-

Изъ перваго факта выясняется равнозначность въ бензолѣ шести водородныхъ атомовъ, т. е. получается одинъ и тотъ же однозамѣщенный продуктъ, все равно какъ бы изъ бензола, шести атомовъ водорода ни были замѣнены.

Для бензола мыслимъ три формулы въ которыхъ атомы водорода являются равнозначными:

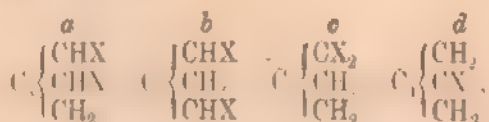


Посмотримъ теперь, съ которой изъ этихъ формулъ согласуется второй изъ вышеупомянутыхъ фактовъ. Двузамѣщенный продуктъ по I могъ бы быть:

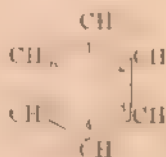


Большее количество изомеров здесь невозможно, но такъ какъ эта формула вмѣсто трехъ, наблюдаемыхъ въ действительности изомеровъ, представляетъ возможными только два, то она должна быть отброшена.

Но II были бы возможны:

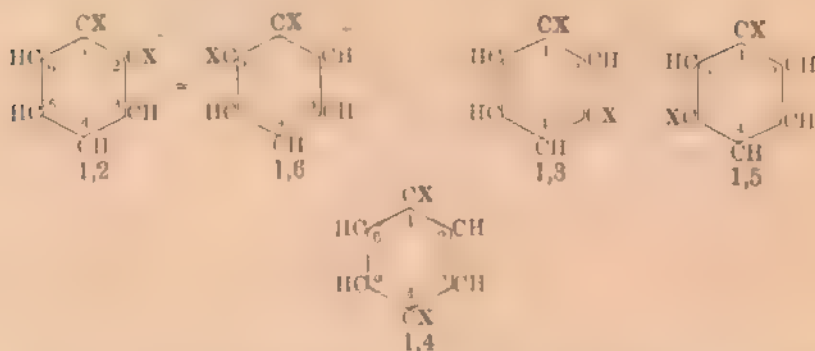


т. е. какъ будто бы четыре изомера. Но если мы при этомъ вспомнимъ о равнозначности водородныхъ атомовъ и скажемъ себѣ, что она можетъ образоваться только тогда, когда группы (H) будутъ связаны въ молекуль бензола совершенно одинаково, то мы увидимъ, что $a = b$ и $c = d$, т. е. другими словами, что число возможныхъ изомеровъ снова ограничивается двумя. Поэтому должна быть отброшена и эта формула, потому что она противорѣчитъ существованію трехъ двузамѣщенныхъ производныхъ. Такимъ образомъ остается только формула III, въ которой каждый атомъ углерода связанъ только съ однимъ атомомъ водорода. Поэтому вопросъ о строеніи бензола сводится къ разрѣшенію задачи, — определить формулу соединения (C_6H_6) , которая удовлетворила бы слѣдующимъ требованіямъ: 1) чтобы все атомы водорода были равноцѣнны; 2) чтобы была возможность трехъ двузамѣщенныхъ производныхъ; 3) чтобы въ ней не было двойныхъ или многократныхъ связей. Послѣ нѣкоторыхъ попытокъ можно видѣть, что открытая углеродная цѣль не можетъ удовлетворить поставленнымъ требованіямъ, такъ какъ въ ней всегда были бы крайнія и средняя группы (CH) , откуда necessarily вытекала бы неравноцѣнность водородныхъ атомовъ. Только допущеніе замкнутой цѣли шести углеродныхъ атомовъ

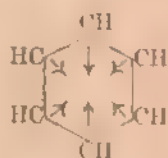


даетъ возможность получить равноцѣнность шести атомовъ водорода. Такое расположеніе группъ (CH) удовлетворяетъ и второму требованію, по-

тому что легко видеть, что соединения C_6H_5X 1,2 : 1,6; 1,3 : 1,5 и 1,4 представляют три изомера:



Въ этихъ шестигонныхъ формахъ три единицы сродства каждаго атома водорода насыщаются двумя соседними углеродными атомами и атомомъ водорода. Относительно четвертой единицы сродства углероднаго атома Армстронгъ и Банеръ выставили гипотезу, которая въ настоящее время является наиболее вѣроятной. Они исходятъ изъ того допущения, что четвертая единица сродства каждаго атома углерода направлена къ центру бензольнаго кольца, что эти единицы сродства поддерживаютъ въ равновѣси другъ друга и что ихъ притяженіе обуславливаетъ прочность замкнутой цѣпи. Такимъ образомъ дается центрическая формула бензола:



Такой способъ связи неизвѣстенъ въ жирномъ ряду; особенности, проявляемыя ароматическими соединениями въ противоположность соединениямъ жирнаго ряда, могутъ быть отнесены на счетъ этого рода связи. Такимъ образомъ центрическая бензольная формула можетъ не только объяснить изомерию бензольныхъ производныхъ, но она учитываетъ также ихъ особенный ароматическій характеръ.

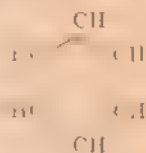
Хотя эта формула въ мнѣ ихъ отношеніяхъ даетъ представление о свойствахъ ароматическихъ соединений, все же она, какъ и многочисленные предложенныя до сихъ поръ формулы бензола, не совсемъ удовлетворительна. Если представить для центрической формулы расположеніе углеродныхъ атомовъ въ пространствѣ, то мы придемъ къ фиг. 75, которая ясно представляетъ точное расположеніе углеродныхъ

атомовъ а тѣхъ сажиъ. дѣлаетъ очевиднымъ и прочность бензольнаго кольца. Противъ этой пространственной формулы можно однако возразить что именно этого тѣснаго расположеніе мета- и параводородныхъ атомовъ, точно такъ же какъ и стоящихъ въ ортоположеніи, должно бы дѣлать возможнымъ одновременное замѣненіе ихъ двуатомными атомами или двуатомной группой, чего до сихъ поръ не наблюдаютъ. Затѣмъ, при помощи этой формулы и сихъ поръ не удалось еще найти удовлетворительнаго объясненія того, что производныя бензола съ двумя неодинаковыми группами атомовъ дѣлятся въ двухъ видоизмѣненныхъ. Точно такъ же пространственная формула метилбензола и другихъ конденсированныхъ углеводородовъ, построенная на основаніи этой формулы, оказываются очень малопродуктивными. Этихъ возраженій не боялся и противъ первоначальной формулы Кекуле (фиг. 76), представленной въ пространствѣ фиг. 77. Она считалась принятой въ теченіе цѣлаго ряда лѣтъ и не была бы оставлена, если бы противъ нея не были выдвинуты два важныхъ возраженія. Первое, что въ этой формулѣ два ортоположенія (1-2 и 1-6) неодинаковы такъ какъ при одномъ изъ нихъ атомныя группы связаны простой связью, при другомъ двойной связью, что въ формулѣ еще твуетъ три двойныхъ связи тогда какъ бензолъ совершенно не имѣетъ характера ненасыщеннаго соединенія. Дѣлались попытки ослабить эти аргументы слѣдующими образомъ: первое — допущеніемъ легкаго перемѣщенія двойной связи. Тогда измѣнилась вещества съ двумя разположенными рядомъ двойными связями (134) и назвали, что такая система имѣетъ свойство переходить, при присоединеніи двухъ одновалентныхъ атомовъ, въ одну двойную связь, разобщенную короткими



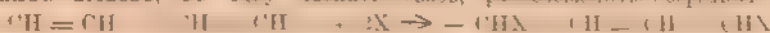
Фиг. 75.

Пространственное изображеніе формулы бензола по Байеру.

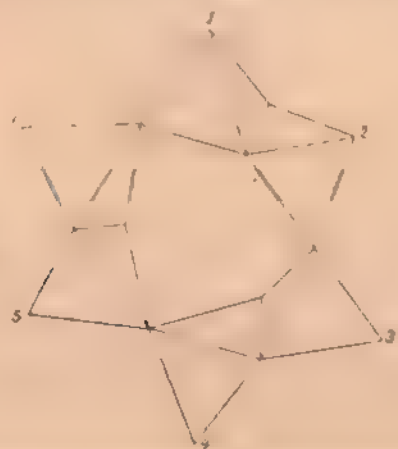


Фиг. 76.

Формула бензола по Кекуле.



Чтобы объяснить это, Тиле допускаетъ, что при двойной связи насыщено



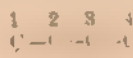
Фиг. 77.

Пространственное изображение.

Фиг. 78.
Формула
Тиле.

и все пространство, а часть этого пространства, оставшаяся атомами 1 и 4 остается во

большим и малым, совершенно совпадает у атомов 2 и 3, следовательно, эти линии показывают „парціальное средство“:



Между атомами 2 и 3 образуется так называемая двойная связь, которая оказывается под действием так называемых „парциальных средств“ $1/4$ и $1/4$ (или „приведенных средств“) в форму $1/2$. Так как $1/2$ равно средству, что есть для соединений при двух одинаковых заместителях и $1/4$ при одном, очевидно, заместитель о средстве $1/8$ (или „метаметричности“), следовательно, безразлично, соединяются ли атомы 2 и 3, или нет, так как в обоих случаях средство $1/2$.

Номенклатура и изомерія производных бензола

274. Изомеры двязамещенные производные различаются как соединения орто-, мета- и пара- или численно обозначаются места присоединенных групп цифрами от 1 до 6.



1 : 2 — 1, 6 обозначает орто-, 1 : 3 — 1 : 5 мета- и 1 : 4 пара-положение.

Сходство или несходство обеих введенных групп не меняет числа изомерных соединений. При трех введенных группах число изомеров меняется, смотря по тому, одинаковы эти группы или нет. В первом случае получаются три изомера:



Если одна введенная группа отличается от двух других, то число изомеров больше, так как в первом производном еще группы под рядом ($X, X, X = 1 : 2 : 3$) изомерно с ($X, X, Y = 1 : 2 : 3$) и в асимметричном производном также могут быть изомеры, смотря по тому, стоят ли неодинаковые группы в положения 1, 3 или 4. Легко вывести число возможных изомеров при разности всех трех введенных групп. При четырех одинаковых введенных группах существует такое же количество изомеров, как и при двух (т. е. три), так как

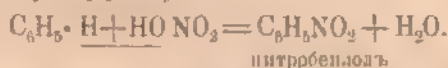
въ такомъ случаѣ два оставшихся водородныхъ атома могутъ располагаться другъ къ другу въ положенияхъ орто-, мета- и пара-. Читателю предоставляется самому вывести количество изомеровъ возможныхъ въ другихъ случаяхъ.

Если съ бензольнымъ остаткомъ связанъ предѣльный или каконный либо другой радикалъ, какъ въ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$, или $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ и т. д., то говорить о боковой цѣпи. Самъ бензольный остатокъ называется ядромъ. Если въ ядро уже введена какая-нибудь группа, то при дальнейшемъ введеніи новой группы необходимо опредѣлить положеніе послѣдней по отношенію къ первой, что называется кратко опредѣленіемъ мѣста. Какъ это производится, будетъ указано ниже (361—365).

Характерныя свойства ароматическихъ соединений: синтезъ изъ тѣхъ жирнаго ряда.

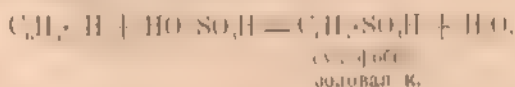
275. Насыщенные углеводороды жирнаго ряда не поддаются дѣйствию концентрированныхъ азотной и серной кислотъ, а очень трудно реагируютъ съ окислителями, ихъ гомогенныя соединения очень легко вступаютъ въ реакціи. Во всѣхъ этихъ отношеніяхъ ароматическіе углеводороды отличаются отъ алифатическихъ.

1. Концентрированная азотная кислота очень легко реагируетъ съ ними, образуя нитрогруппу:



Продуктъ этой реакціи долженъ быть названъ нитропроизводнымъ (74), такъ какъ онъ можетъ быть восстановленъ въ амидосоединеніе.

2. При обработкѣ концентрированной серной кислотой ароматическія соединения даютъ сульфокислоты



Съры сульфогруппы связаны съ углероднымъ атомомъ бензольнаго ядра, такъ какъ сульфобензойная кислота получается также окисленіемъ тиофенола $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$.



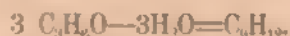
3. Ароматическіе углеводороды съ боковыми цѣпями легко окисляются въ кислоты, при чемъ обыкновенно отпадаетъ вся боковая цѣпь, за исключеніемъ непосредственно связаннаго съ ядромъ углероднаго атома, который переходитъ въ карбоксилъ.

4. Въ хлор- и бромбензоатъ талонды такъ прочно связаны съ феноломъ (т. е. группой C_6H_5), что эти соединения почти совсѣмъ неспособны къ реакціямъ двойного замѣщенія съ алкохолами, солями и т. д.).

276 Искѣсны различныя образования ароматическихъ соединений и въ алифатическихъ и наоборотъ, о чемъ говорилось въ отдѣлѣ о гидроароматическихъ соединенияхъ и въ **368—373** Можно привести нѣсколько примѣровъ:

1. При пропускании паровъ летучихъ жирныхъ кислотъ черезъ раскаленную докрасна трубку наряду съ другими соединениями получаютъ и ароматическія. Особенно легко при этихъ условіяхъ бензолъ превращается въ ацетиленъ. И наоборотъ, пары бензола при пропускании черезъ раскаленную трубку даютъ ацетиленъ. Общ. реакціи въ этомъ отношеніи не полно.

2. Ацетиленъ при дѣйствіи сѣрой кислоты переходитъ въ метилитиленъ (триметилбензолъ 1,3,5.):



Точно такъ же и другіе летучіе ацетиленовыя образцы конденсируются въ ароматическіе углеводороды.

Ароматическіе углеводороды съ предѣльными боновыми цѣпями.

**Фабрикація свѣтильнаго газа и ея побочные продукты:
каменноугольная смола.**

277. Сырымъ матеріаломъ для получения ароматическихъ углеводородовъ служить каменноугольная смола. Она получается, какъ побочный продуктъ, при добываніи свѣтильнаго газа на газовыхъ заводахъ.

Такъ какъ при производствѣ свѣтильнаго газа получаютъ еще другіе важныя исходныя вещества для технического получения органическихъ препаратовъ, то о немъ нужно сказать нѣсколько словъ.

Исходнымъ матеріаломъ служить каменный уголь, который подвергается въ шахтовыхъ (овальныхъ) ретортахъ постепенному все сильнѣе подѣлюющемуся красноватому каленію, при чемъ выходятъ газы и пары изъ ретортъ, производимыя посредствомъ эстакады. Въ ретортахъ въ видѣ твердаго остатка остается коксъ, который употребляется въ видѣ топлива и въ металлургическихъ процессахъ.

Дистилаты состоятъ изъ трехъ главныхъ частей, отдѣляемыхъ другъ отъ друга посредствомъ особыхъ аппаратовъ. Части эти: 1) газы (свѣтильный газъ); 2) газовая вода, которая содержитъ аммиакъ и другія основныя вещества (спиритивовыя основанія); 3) смола.

Цимоль или р-метилипропиленоль $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 1/4, стоит в близком родстве с терпенами $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ и камфорой $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$, из которых он может быть получен различным способом. Он находится также в некоторых эфирных маслах, напр. тимьяновом, тимиановом, эвкалиптовом и т. д.

Однозамещенные производные ароматических углеводов.

1. Моносulfокислоты.

281 Получение этих соединений было уже описано в п. 275, они получают действием концентрированной серной кислоты на ароматические соединения. Легко растворимы в воде баревыми и кальциевыми солями широко, что позволяет возмещать отделение их от инициатор серной кислоты, что производится тем же самым способом, как и отделение нитросерной кислоты от серной (166). Другой способ состоит в том, что к концентрированному раствору смеси серной кислоты и sulfокислоты прибавляют до насыщения поваренной соли, при чем выделяется в виде осадка натриевая соль sulfокислоты, растворимая в воде, прибавлением вычисленного количества минеральной кислоты и взбалтыванием с эфиром получается свободная sulfокислота.

Свободные sulfокислоты представляют собой безвкусные кристаллические тела, в большинстве случаев гипоскопические и очень легко растворимые в воде. Как уже было упомянуто в п. 278.4, из них при обработке перегретым водяным паром или содовой кислотой при высокой температуре получают ароматические углеводороды.

Соли sulfокислоты по большей части хорошо кристаллизуются и могут служить для очистки.

При обработке PCl и т. п. их получают хлорангидриды sulfокислоты:



По отношению к холодной воде эти sulfохлорангидриды очень устойчивы; только чрезвычайно медленно образуют они с водою опять sulfокислоты. При обработке хлорангидридов углекислым аммоном получают сульфамиды:



Последние представляют собою хорошо кристаллизующиеся соединения, которые определением их точки плавления оказывают часто хорошие услуги для определения ароматических углеводов. Вследствие сильно отрицательного характера группы $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ водородные атомы

группы NH_2 способны замещаться металломъ. Вслѣдствіе этого сульфамиды растворимы въ щелочахъ.

При дальнейшемъ восстановленіи сульфокислотъ получаютъ тіофенолы $\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$, которые окисленіемъ могутъ быть снова переведены въ сульфокислоты.

II. Одноголоидныя производныя.

282. Вслѣдствіе равнозначности (равноценности) водородныхъ атомовъ бензола неизвѣстно изомерныхъ моногалогидныхъ его производныхъ. Но изъ толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ можно произвести орто-, мета- и паразидропроизводныя а именно такъ же такъ, въ которыхъ галогидъ находится въ боковой цѣпи. Такъ какъ водородные атомы боковой цѣпи не одного рода съ водородными атомами ядра, то между галогидпроизводными въ которыхъ галогидъ входитъ въ боковую цѣпь, и галогидпроизводными, въ которыхъ находится въ ядрѣ, должна существовать разница, что подтверждается и опытомъ. Если мы рассмотримъ сначала монохлорбензолъ, то увидимъ, что атомъ хлора его въ реакціи стѣпени трудно всапнать въ реакціи. Хлорбензолъ можно нагрывать въ бѣлкахъ щелочами, съ сульфидратомъ кали, съ цинистымъ камнемъ, аммиакомъ и т. д. и галогидъ все же не всапнать въ реакцію. Это происходитъ только при особенно энергичномъ воздѣйствіи, напр. при дѣйствіи метилата натрия при 220° .

Но если въ бѣлкахъ галогидъ вслѣдствіе его связи въ ядрѣ обладаетъ здѣсь совершенно другими функциями, чѣмъ въ цѣпи галогидпроизводныхъ жирнаго ряда.

Одинъ изъ нижеслѣдующихъ случаевъ, въ продолженіи замѣщенія, представляетъ собой слѣдствіе Фиттига. Замѣчательно что жидкій дѣйствительнѣйшій бензолъ въ жидкомъ растворѣ, такъ же, какъ въ толуолоразводѣ, представляетъ изъ себя продуктъ 82. Въ растворѣ замѣчается соединеніе $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, съ помощью котораго въ вещества различныя черты въ толуолѣ C_6H_5 точно такъ же образомъ, какъ и въ жирномъ ряду.

Въ рѣшочной противорѣчивости съ темъ, что описанными фактами находятся свойства соединенія $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, который получаютъ при пропусканіи хлора въ кипящую толуолъ. Хлоръ этого соединенія, получившаго названіе хлористаго бензила, реагируетъ съ бѣлками щелочами, аммиакомъ, цинистымъ камнемъ и солями серебра такъ же легко, какъ галогидъ галогидопроизводныхъ жирнаго ряда. Дѣйствительно, онъ содержится здѣсь не въ ядрѣ, а въ боковой цѣпи. Хлористый бензилъ имѣетъ формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, такъ какъ если его подвергнуть окисленію, то получается не содержащая хлора кислота, бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ показываетъ, почему галогидъ обладаетъ здѣсь точно такой же функцией, какъ въ тѣхъ жирнаго ряда. Это тѣло можно представлять себѣ, какъ хлористый метиль, въ которомъ 1 атомъ водорода замѣщенъ фениломъ; т. е. оно дѣйствительно представляетъ собою жирное тѣло. Оба рода галогидопроизвод-

ных существенно различаются друг от друга по своим внешним свойствам. Соединения с галогеном в ядре обладают слабым, приятным запахом, тогда как замещенные в боковой цепи по большей части имеют резкий, раздражающий запах.

Что сказано здесь о галогенпроизводных, а именно что изомеры отличаются друг от друга, смотря по тому замещены ли они в ядре или в боковой цепи, применимо ко всем вообще производным ароматических углеводородов. В первом случае производные обладают особыми характером, а во втором — общими свойствами соединений жирного ряда.

Способы образования. Отдельные члены.

283 Хлор и бром можно ввести прямо в ароматический углеводород, под действием того же в присутствии окислителя (соединения кислоты для удаления получающегося HJ) но все же это замещение производится по большей части окисным путем (**313**, 4). Входят ли галоген в ядро, или в боковую цепь, зависит главным образом от условий, при которых действуют хлор и бром. Объяснения эти следующие:

1. Температура. При более низкой температуре галоген входит в ядро, при высокой — в боковую цепь. Если действовать, напр., хлором при обыкновенной температуре на толуол, то прежде всего получается в присутствии вещества, переносящего галоген ($FeCl_3$) орто- и парахлортолуолы. Если же хлор или бром ввести в кипящий толуол (110°), то образуется почти исключительно хлористый или бромистый бензил ($C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CH_2Br$).

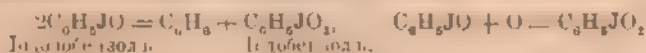
2. Присутствие перекисей галогенов, напр. $AlCl_3$ или $FeCl_3$ они действуют так, что и при высокой температуре хлор входит только в ядро.

3. Солнечный свет. Если углеводород вместе с галогеном подвергать действию прямого солнечного света, то хлор или бром при обыкновенной температуре, также при 0° , входят исключительно в боковую цепь. Этибозолы, напр., не вступают в реакцию с бромом в темноте при низк. и температур, тогда как при прямом солнечном свете быстро получается $C_{10}H_7CH_2Br + C_{10}H_7CH_2Cl$.

Монохлористый бензил ($C_6H_5CH_2Cl$) представляет собой бесцветную жидкость, которая особенно при низк. темп. представляет резкую кристаллическую форму. При 132° и кипит при 178° уд. в. 1.106 при 10° . Монобромистый бензил кипит при 177° уд. в. 1.394 при 20° . Монохлорбензол кипит при 188° ; уд. в. 1.801 при 0° .

Хлористый бензил ($C_6H_5CH_2Cl$) представляет собой бесцветную жидкость, которая, особенно при низк. темп., представляет резкую кристаллическую форму. При 178° и кипит при 178° уд. в. 1.113. Если его нагреть до температуры кипения, то получается толуол, который кипит при 110° разлагаясь при кипячении и обладает невыносимо резким раздражающим запахом.

Иодбензолъ и другія соединения, содержащія йодъ въ ядрѣ, обладаютъ свойствомъ присоединять два атома хлора и образовывать хлороидистыя производныя, таковы $C_6H_5JCl_2$, въ которыхъ при натриваніи съ йодидомъ щелочами происходитъ разрывъ эфирнаго тѣла, наливаемаго йодозоединеніемъ. Иодозоединеніе, въ ядрѣ, имѣетъ составъ C_6H_5JO . Иодозоединенія при натриваніи а также при окисленіи хлоромъ и въ водѣ переходятъ въ йодозоединенія:



Иодбензолъ представляет собой кристаллическое тѣло и варивается при натриваніи.

Легкій переходъ отъ тѣла обратно въ йодбензолъ, говоритъ на вышерисколенную структуру. Иодозоединенія, напр., можно перевести въ йодбензолъ дѣйствиемъ йодистаго калия. Иодбензолъ переводится въ йодбензолъ дѣйствиемъ сересной водорда, при чемъ выделяется йодородъ. Если бы въ ядрѣ въ этихъ соединенияхъ были свиза въ йодозоединеніи ядрахъ, то такой легкій переходъ въ йодбензолъ былъ бы немисляемъ.

III. Одноатомные фенолы и ароматическіе спирты.

284. Въ гидроксильныхъ соединенияхъ ароматическихъ углеводородовъ, смотря по тому, находится ли гидроксиль въ ядрѣ или въ боковой цѣпи, мы снова встречаемъ тѣ же характерныя различія, которыя были указаны въ п. **282** для газидопродизовыхъ. Такъ, напр., въ фенолѣ C_6H_5OH , гидроксиль котораго находится въ ядрѣ, ясно выступаютъ функціи этой группы, тогда какъ у соединений въ родѣ бензиловаго спирта $C_6H_5CH_2OH$, структура котораго дается окисленіемъ его въ бензойную кислоту, мы главнымъ образомъ встречаемъ съ свойствами жирныхъ тѣлъ. Фенолы и некоторые изъ его гомологовъ кризуютъ и т. д. находятся въ каменистоугольной смолѣ, при фракціонной перегонкѣ, которой они собираются въ карболовомъ и креозотномъ маслахъ. Изъ этихъ источниковъ получаютъ вольфрамъ смѣсь съ тѣми же веществами, которыя растворяютъ фенолы, тогда какъ углеводороды остаются неразтворенными. Изъ щелочныхъ растворовъ фенолы выдѣляются эфиромъ, ацетономъ и тѣмъ отдѣляются другъ отъ друга фракціонной перегонкой. Такимъ образомъ вообще получаютъ прожизны количества, поступающаго въ продажу фенола.

Фенолы и его гомологи могутъ быть получены слѣдующими способами:

1. Плавленіемъ смеси сульфокислоты съ тѣми же веществами



2. Дѣйствиемъ окислительнаго раствора на ароматическіе амины, разрывъ ароматическаго ядра, образующагося сырымъ жирнымъ алкѣмъ (72) во тогда дѣлается предѣльнымъ аминомъ, снмачъ же получается спиртъ, дѣлается онъ участіемъ очень важныя промежуточные соединения, изъ которыхъ можно получить въ свободномъ видѣ

3. Феноль образуется при дѣйствіи кислорода на бензолъ въ присутствіи хлорнаго алюминія.

Свойства. Отдѣльные члены.

285. Фенолы могутъ быть до нѣкоторой степени сравниваемы съ третичными спиртами такъ какъ и въ нихъ гидроксильная группа связана съ углеводороднымъ атомомъ, который въ свою очередь находится въ связи съ тремя другими, только въ фенолахъ одна изъ этихъ связей особеннаго рода (273). Поэтому они не могутъ быть окислены въ альдегиды, кетоны или кислоты съ равнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, какъ и третичные спирты. Дѣйствительно, феноловъ мы находимъ большую часть спиртовыхъ функцій жирнаго ряда: такъ напр. они способны образовывать эфиры при дѣйствіи предѣльнаго галогеннаго производнаго на ихъ натриевыя соединения. Затѣмъ они даютъ сложные эфиры, напр. съ хлористымъ ацетиломъ уксусный эфиръ; дѣйствіемъ РСІ группа ОН, хотя и не такъ гладко, какъ въ жирномъ ряду, можетъ быть замѣнена СІ. Кромѣ этихъ спиртовыхъ функцій, фенолы обладаютъ еще особенными свойствами, которыя обуславливаются ихъ болѣе сильнымъ кислотнымъ характеромъ. Мы видѣли, что при выдѣленіи феноловъ изъ карболоваго масла они растворяются въ щелочахъ при этомъ получаютъ феноляты, напр. C_6H_5ONa . Спирты жирнаго ряда обладаютъ этими свойствами не въ такой степени тѣ, которые нерастворимы въ водѣ, нерастворимы также и въ щелочахъ щелочахъ и даютъ альколяты только при обработкѣ щелочными металлами. Эти болѣе сильныя кислотныя свойства феноловъ могутъ обуславливаться только фенольной группой *слабѣе, нежели, она имѣетъ болѣе сильный отрицательный характеръ чѣмъ предѣльный радикалъ*. Кромѣ того фенолы, разсматриваемые сами по себѣ, оказываются только слабыми кислотами: ихъ водный растворъ только слабо проводитъ электрически токъ и феноляты разлагаются уже углекислотой.

Значитъ дѣйствіе фенольной группы на свойства гидроксила очень ясно выражено. Дѣйствіе она способна гидроксильной группой на бензольное ядро: оно менѣе велико. Остаточные водородные атомы этой замѣщаются теперь гораздо легче. Тогда какъ бензолъ реагируетъ съ бромомъ при обыкновенной температурѣ только очень медленно феноль въ водномъ растворѣ тотчасъ же даетъ съ бромомъ водой осадокъ трибромфенола: реакция, протекающая такъ полно, что она можетъ служить для количественнаго опредѣленія фенола. Тогда какъ для превращенія бензола въ нитробензолъ приходится пользоваться концентрированной азотной кислотой, феноль уже при обработкѣ разбавленной азотной кислотой даетъ нитрофеноль. Окислители также легче дѣйствуютъ на

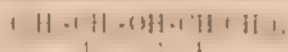
фенолы, чѣмъ на ароматическіе углеводороды. Характернымъ для фенола является появленіе фиолетоваго окрашиванія при прибавленіи къ его водному раствору хлорнаго желѣза.

Перетонкой надъ цинковою пылью фенолы восстанавливаются въ соответствующіе углеводороды.

286 Фенолъ, обыкновенно называемый карболовой кислотой, представляетъ собой безвѣтную кристаллическую массу состоящую изъ длинныхъ иглъ. Онъ плавится при 39.6° , кипитъ при 181° и обладаетъ характернымъ запахомъ. Благодаря своимъ антисептическимъ свойствамъ онъ раньше применялся въ хирургіи, но со времени введенія асептики былъ вытѣсненъ креолами и сулемой (HgCl_2). Фенолъ растворяется при 16° въ 15-ти частяхъ воды и наоборотъ можетъ самъ растворять воду. Вѣдѣние малой молекулярнаго вѣса воды и сильнаго молекулярнаго пониженія точки замерзанія фенола (-75) достаточно въскользко воды, чтобы держать его въ жидкомъ состояніи при обыкновенной температурѣ, такъ какъ изъ уравненія $AM = -75$, въ которомъ M представляетъ собой молекулярный вѣсъ воды ($=18$), слѣдуетъ что A , т. е. пониженіе точки замерзанія, въ процентн 1% , воды достигаетъ уже 4.2° .

Гидрокситолуолы ($\text{H}_7\text{C}-\text{H}_7\text{OH}$) носятъ названіе креоловъ. Они содержатся въ каменноугольной смоле, но по большей части приготовляются изъ соответствующихъ амидосоединеній или сульфокислотъ. При окисленіи они разлагаются нацѣло, но если водородный атомъ гидроксильной группы замѣнить предѣльнымъ углеводородомъ или алкиломъ, то они, какъ и самъ толуолъ, могутъ окисляться въ соответствующія кислоты. Съ бромной водой креолы реагируютъ, какъ фенолы. О паракреололѣ ($\text{H}^{\text{p}}-\text{OH}$) нужно еще замѣнить, что онъ содержится въ продуктахъ гниенія бѣлковыхъ веществъ.

Тимолъ, применяющійся, какъ антисептическое средство для полосканія рта, а также для обеззараживанія ранъ, представляетъ собою оксикимолъ:



Какъ молъ содержитъ 1-фенолъ, такъ тимолъ содержитъ 2-фенолъ, часто въ смеси, такъ называемые креолы. Близки кимолы, такъ называемые при окисленіи. Кимолъ въ молекулахъ такъ какъ ихъ замѣненіе водородомъ имѣетъ съ интенсивностью этого процесса.

Ароматическіе спирты.

287 Какъ типъ этого рода соединеній можно описать бензиловый спиртъ ($\text{H}_7\text{C}-\text{H}_7\text{OH}$), который обладаетъ почти всеми свойствами предѣльнаго спирта. Его получаютъ дѣйствіемъ азукснукислаго калия на

хлористый бензилъ и послѣдующимъ обмыливаніемъ полученнаго уксуснокислаго производнаго. Онъ легко реагируетъ съ PCl_5 снова образуя хлористый бензилъ, онъ образуетъ эфиры, простые и сложные, окисляется, какъ первичный спиртъ, въ соответствующій альдегидъ, бензальдегидъ, а при дальнѣйшемъ окисленіи—въ бензойную кислоту. Отъ предѣльныхъ спиртовъ онъ отличается только своимъ отношеніемъ къ стѣрпой кислотѣ, подѣйствіемъ которой онъ осмоляется, тогда какъ изъ нихъ получаютъ эфиры или олефины. Свойствъ фенола бензиловый спиртъ не проявляетъ, онъ не растворимъ въ тѣхъ щелочахъ и съ хлорнымъ желѣзомъ не даетъ характернаго окрашиванія феноловъ.

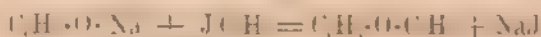
Бензиловый спиртъ представляетъ собой труднорастворимую въ водѣ жидкость, кипитъ при 206° и обладаетъ слабымъ запахомъ.

Тотъ фенолъ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$ точка кипѣнія 172.5° можно получить нагрѣваніемъ фенола съ пятикратнымъ количествомъ P_2S_5 или восстановленіемъ сульфобензойной кислоты которая для этой цѣли должна быть сначала переведена въ ея хлорангидридъ.

Сѣрнистые соединения аналогичныя описаннымъ въ линомъ ряду (.67), какъ тиоэфиры, сульфоны, сульфоновыя кислоты и т. д. известны также и въ ароматическомъ ряду.

Эфиры.

288 Изъ нихъ можно различать смѣшанные жирноароматические эфиры, какъ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, аннзоль, и чистоароматические эфиры, какъ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, феноловый эфиръ. О полученіи первыхъ однажды уже упоминалось; дѣйствіе предѣльныхъ галогидпроизводныхъ на фенолаты:



Чистоароматические эфиры вследствие большой инертности галогидъ, заключеннаго въ бензольномъ ядрѣ не могутъ быть получены этимъ способомъ (**283**).

Феноловый эфиръ получаютъ нагрѣваніемъ фенола съ водоотнимающимъ средствомъ, какъ хлористый цинкъ или хлорный алюминій



Эфиры представляютъ собою устойчивыя тѣла, похожи по своимъ свойствамъ на чисто алифатические эфиры. Съ другой стороны они часто реагируютъ совершенно такъ же какъ ароматические углеводороды. Если ихъ нагрѣвать съ галогеноводородными кислотами до высокой температуры то образуются фенолы и предѣльное галогидпроизводное



Чистоароматические эфиры, какъ феноловый эфиръ, не подвергаются дѣйствію водорода даже при 200°

Анизоль $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ — жидкость, кипящая при 155° , фенол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ тоже жидкость, кипит при 172° ; оба обладают своеобразным запахом.

IV. Нитропроизводные.

289. Одно из характерных отличий ароматических соединений от алифатических состоит, как было уже упомянуто (275), в том, что ароматические тела, концентрированной азотной кислотой непосредственно и гладко превращаются в соответствующие нитросоединения. В этом и состоит единственный способ получения ароматических нитропроизводных.

Для этой цели нитрируемое вещество выливают обыкновенно в смесь концентрированных серной и азотной кислот; при нитровании получается вода:



которая разбавляет азотную кислоту и тем самым ослабляет ее действие. В присутствии же серной кислоты выделяющаяся вода не вредит. Обыкновенно употребляют дымящую азотную кислоту (уд. вѣс. 1,52). Введение нитрогруппы происходит тем легче, чем больше предельных боковых цепей имеет бензольное ядро.

290 Монаонитропроизводные представляют собою очень устойчивые тела, перетояющие без разложения, их нитрогруппа присоединена очень прочно. В ароматических нитросоединениях нет водородов, способных замещаться металлом, как это мы видели у первичных и вторичных нитросоединений жирного ряда. Это зависит от того, что нитросоединения ароматического ряда представляют собою третичные нитропроизводные, так что у того атома углерода, к которому присоединена нитрогруппа, нет ни одного свободного водородного атома, так что отсутствует основное условие возможности этого замещения (76). При восстановлении нитросоединения получают амины. Здесь, в противоположность нитросоединениям жирного ряда, восстановление легко можно провести таким образом, что может быть получено в свободном виде промежуточный продукт (299).

Монаонитросоединения обыкновенно окрашены в слабый желтый цвет, они обладают приятным запахом, но большей частью жидки, тяжелее воды, почти нерастворимы в ней и перемешиваются с ней парами.

Нитробензол получают в больших количествах на фабриках анилиновых красок нитрованием бензола смесью азотной и серной кислот. По окончании реакции плавающий сверху нитробензол отделяется от серной кислоты, содействуя еще в больших количествах

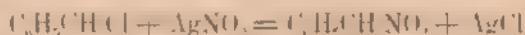
азотной кислоты, промывается водой и в цѣляхъ очищения, особенно для отдѣленія динитробензола, перегоняется съ водянымъ паромъ.

Нитробензолъ представляетъ собой желтоватую жидкость, обладающую запахомъ, похожимъ на запахъ горькаго миндаля, вѣдѣние чего употребляется въ парфюмерии. Точка кипѣнія его лежитъ у 208° , точка плавления $5,5^{\circ}$, уд. вѣсъ 1,204 при 20° . Въ пареобразномъ составѣ онъ ядовитъ.

Нитротолуолъ. При нитрировании толуола получаютъ одновременно орто- и парасоединения въ одинаковомъ, приблизительно количествѣ, тогда какъ метасоединения получаютъ только слѣды. Какой изъ двухъ первыхъ изомеровъ получается въ большемъ количествѣ—зависитъ отъ способа нитрирования. Паранитротолуолъ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} | \text{NO}_2 \\ | \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ твердое тѣло (точка плавления 51°) и можетъ быть выдѣленъ изъ жидкой смеси изомеровъ въ чистомъ видѣ при охлажденіи. Орто-соединение можетъ быть получено затѣмъ изъ жидкаго остатка вымораживаніемъ, при чемъ остатокъ предварительно освобождается посредствомъ фракціонной перегонки отъ содержащагося въ немъ еще парасоединения настолько чтобы послѣднее было лишь нѣсколько %-овъ.

Фенилнитрометанъ (псевдокислоты)

291. Фенилнитрометанъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}_2$ представляетъ собою ароматическое нитросоединение, нитрогруппа котораго находится въ боковой цѣпи, такъ какъ соединеніе это получается дѣйствіемъ хлористаго или йодистаго бензола на азотнокислое серебро:



Что тѣмъ получается дѣйствительно нитросоединение видно по реакціи восстановления его, при чемъ получается бензиламинъ.

Этотъ фенилнитрометанъ и его замѣненная въ ядрѣ производная обладаютъ замѣчательной особенностью являться въ двухъ видоизмѣненіяхъ, которыя легко переходить одно въ другое. Самъ фенилнитрометанъ жидокъ и его водный растворъ не даетъ реакціи съ хлорнымъ лѣтѣжомъ. Если же (при помощи алкоголята натрия) получить натриевое соединеніе его и снова выдѣлить изъ воднаго при помощи кислоты свободный фенилнитрометанъ, то выдѣляется кристаллическое вещество съ составомъ фенилнитрометана, водные растворы котораго окрашиваются хлорнымъ желѣзомъ. Черезъ нѣсколько часовъ эти кристаллы превращаются снова въ обыкновенный жидкій фенилнитрометанъ. Вѣроятно, что натриевое соединеніе и соответствующая ей неустойчивая форма имѣетъ структуру $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{NO} \cdot \text{ONa}$ присутствіе гидроксильной группы слѣду-

еть между прочимъ изъ того, что это нитропроизводное называемое аси-нитросоединениемъ, даже при низкой температурѣ бурно реагируетъ съ изонитроновымъ феноломъ (298), тогда какъ обыкновенныя нитросоединения не вступаютъ въ эту реакцию. При образовании соли фенолнитрометава $C_6H_5(N_2O)$, переходитъ слѣдовательно въ изомерную модификацію. Наоборотъ, когда его выделяютъ изъ натриево соединенія, то сначала получается эта новая форма (аси-форма), которая постепенно превращается въ обыкновенную.

Этотъ переходъ очень легко прослѣдить въ водныхъ растворахъ аси-трофенилнитрометава. Именно онъ безцвѣтенъ, тогда какъ натриевое соединеніе его обладаетъ интенсивнымъ желтымъ цвѣтомъ. Если къ сильно окрашенному раствору этого вещества прибавить эквивалентное количество окисл. кислоты, то желтое окрашивание исчезаетъ только медленно въ то время какъ аси-соединеніе переходитъ въ нормальное.

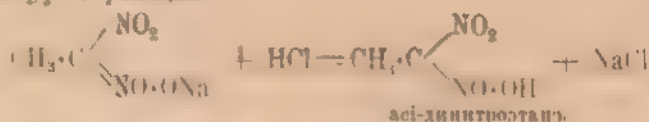
Одновременно съ этимъ исчезаніемъ краски происходитъ еще и другое явленіе. Именно, если опредѣлить электропроводность жидкости непосредственно послѣ прибавленія соевой кислоты и затѣмъ еще разъ черезъ несколько минутъ спустя (когда окрашивание бѣлой частью уже исчезло), то оказывается, что электропроводность при первомъ измѣреніи значительно больше, чѣмъ при второмъ. Это объясняется тѣмъ, что аси-форма представляетъ собою дѣйствительную кислоту и поэтому электропроводна въ водныхъ растворахъ получаящаяся затѣмъ нормальная модификація, напротивъ, не проявляетъ каталитическихъ свойствъ и поэтому растворы ея не проводятъ электричества.

Такая тѣла, которая, образуя соединения съ металлами, переходитъ въ аси-форму, называются псевдокислотами.

Изъ опытовъ Гунста видно, что образование такихъ аси-формъ зависитъ отъ соединеній въ различныхъ жидкостяхъ при различныхъ температурахъ. Но если имѣть въ виду, что металлы, образующіе псевдокислоты, являются въ водѣ, а также въ спиртахъ, электропроводными жидкостями, то можно ожидать, что при обыкновенной температурѣ съ избыткомъ фенола соединится только соль двусоевой кислоты — аси-натриевую соль $C_6H_5(N_2O)Na$ + H_2O которую тогда можно при выдѣленіи изъ раствора при обыкновенной температурѣ легко прогнать изъ насыщеннаго воднаго раствора плавиковой кислоты (или азотной). Если же прогнать эту соль изъ насыщеннаго воднаго раствора плавиковой кислоты, то въ этомъ случаѣ она не выдѣлится, а перейдетъ въ форму соли CO_2NH_2 + H_2O . При этомъ соль CO_2NH_2 + H_2O образуетъ что можно назвать аси-формой этой кислоты формулу $(CO_2NH_2) \cdot (CO_2NH_2)$ двусоевая $(CO_2NH_2) \cdot (CO_2NH_2)$ и трехсоевая $(CO_2NH_2)_3$ при этомъ надо знать, что твердая плавиковая кислота представляетъ собою гексакарбиридъ $(CO_2NH_2)_6$. При выдѣленіи основаній изъ кислоты плавиковая кислота CO_2NH_2 перегрупуировывается въ $C(OH)_3N$.

Кромѣ упомянутыхъ выше признаковъ, для нахождения псевдокислотъ известны еще слѣдующіе:

При сближении соли псевдокислоты с крепкой минеральной кислотой, выделяющаяся кислота переходит только медленно из нормальную модификацию. Наоборот, если последнюю сближать с эквивалентным количеством щелочей, то она нейтрализуется тоже медленно. Следовательно, характерным явлением для псевдокислоты оказывается такая „медленная нейтрализация“. Однако она не всегда возможна. У динитроэтана, напр., происходит переход свободной аци-формы в нормальную $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ по реакции:



так быстро, что уменьшение электропроводности — не перетрапировка, только едва-едва может быть замечена при 0°.

В таких случаях псевдокислоты различают по другому признаку, именно по тому, что здесь совершенно не электропроводное или обладающее только чрезвычайно слабой электропроводностью водородное соединение образует нейтральное соединение с щелочными металлами. Если кислота настолько слаба, что ее раствор обладает только очень слабой электропроводностью, то ее щелочные соли должны сильно гидролизироваться, и вследствие этого их растворы должны давать сильнощелочную реакцию („Неорг. Хим.“ п. 66). Если же этого нет, как при натроеквой соли динитроэтана, то, конечно, образующая данную соль кислота должна быть чем-то отпущена от самого динитроэтана, водные растворы которого дают нейтральную реакцию и не обладают электропроводностью.

В дальнейшем способе отщипывания от кислоты только бытующий миф об отщипывании аммиака. Из этого же рода растворения в бензоле или каком-либо другом углеводороде, моментально присоединяется аммиак, при этом получается нерастворимый аммонийная соль. Напротив, псевдокислота не присоединяет аммиака или присоединяет его только медленно по мере того как она превращается в действительную кислоту.

V. Моноамидосоединения.

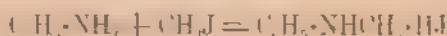
292 Амины ароматического ряда содержат ацидогруппу, в которой, и изучаются по той же причине, только в составлении, состоит выходящее нитросоединение, которое можно провести различными образом. Амины можно также получить натриевыми, фенолами, с двойной солью хлористого цинка и нашатыря до 300°.

Ароматические амины представляют собой бесцветные жидкости с высокой точкой кипения или твердые тела с своеобразным запахом. В противоположность аминам жирного ряда, которые представляют со-

бой болѣе сильныя основанія, чѣмъ аммиакъ, ароматическіе аміны представляютъ слабыя основанія: ихъ растворъ не окрашиваетъ, напр., красной лакмусовой бумажки въ синий цвѣтъ и почти совсѣмъ не проводитъ электрическаго тока; все же они образуютъ соли, имѣющія кислую реакцію. Вліяніе фенильной группы (отрицательный характеръ которой мы уже изучили на фенолѣ) на амидную выступаетъ, значить, совершенно явственно. Менѣе всего видно это на ди- и трифенилминахъ. Первый еще способенъ образовывать соли съ сильными кислотами, которая однако цѣлкомъ гидролизируются въ водныхъ растворахъ, тогда какъ второй уже не соединяется съ кислотами.

Вліяніе, оказываемое амидной группой на бензольное ядро, аналогично вліянію гидроксильнаго остатка, поскольку водородные атомы ядра въ амидосоединеніяхъ замѣщаются легче, чѣмъ въ самомъ бензолѣ. Такъ, при обработкѣ бромной водою анилина, тотчасъ же получается триброманилинъ; замѣтъ аміны и окисляются много легче, чѣмъ углеводороды.

Въ первичныхъ ароматическихъ аминахъ, напр., $C_6H_5 \cdot NH_2$, водородъ амидогруппы также можетъ быть замѣщенъ предѣльнымъ радикаломъ, какъ это имѣло мѣсто въ жирномъ ряду. Это замѣщеніе производятъ и здѣсь предѣльнымъ галогенопроизводнымъ:

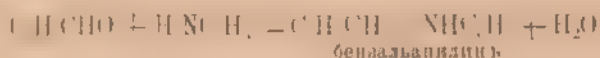


Извѣстно не только вторичные и третичные ароматическіе аміны, но также и четырехзамѣщенные аммоніи, напр., $(C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_3) \cdot OH$, обладающіе сильно основными свойствами.

Отъ анилина и его гомологовъ производятся анилиды. Они представляютъ собой амиды кислотъ, въ которыхъ водородъ амидогруппы замѣщенъ фенильнымъ остаткомъ итдр., $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ и т. п. анилиды, которые находятъ примѣненіе въ медицинѣ, какъ противовоспалительное средство, имѣютъ надъ нами вліяніе *антифебрила*. Эти анилиды получаютъ уже анилина или его солей съ анилинномъ, ацетанилидъ, напр., получается нагреваніемъ уксусной кислоты съ анилиномъ:



Ароматическіе азосоединенія реагируютъ съ ароматическими аминами выделяя воду:



Съ ароматическими анидеидами получаютъ сложные продукты

Первичныя ароматическіе аміны даютъ карбаминую реакцію и при дѣйствіи азотистой кислоты переходятъ въ азосоединенія (312).

Анилинъ.

293. Анилинъ въ первый разъ былъ полученъ при сухой перегонкѣ нидиго (португальской индигоосиницы). Это название дано ему по португальскому обозначенію. При техническомъ приготовленіи нитробензола, вливается въ чугунные котлы съ мѣшалками и туда же вводятъ соляную кислоту и желѣзныя стружки при этомъ идетъ реакция



Замѣательно, но при этомъ процессѣ для восстановления требуется гораздо меньше соляной кислоты чѣмъ требуется по уравненію. Вероятно это явленіе должно быть приписано тому обстоятельству, что восстановление происходитъ пощѣ дѣйствіемъ желѣзныхъ стружекъ и воды въ присутствіи хлористаго желѣза. По окончаніи восстановления въ котлы добавляется известь и анилинъ переиспаривается съ кипящимъ паромъ. Анилинъ можетъ также получаться и восстановленіемъ нитробензола «экстринеснымъ» способомъ. (302)

Анилинъ представляетъ собою безвѣдную жидкость не бурлящую на воздухѣ только тогда когда она совершенно чиста кажется окрашиваніе обуславливается ничтожными количествами веществъ, содержащихъ серу. Точка кипѣнія анилина 184° уд. вѣсъ 1,024 при 16°. Въ водѣ анилинъ растворимъ чрезвычайно мало.

Съ формальдегидомъ анилинъ образуетъ характерный трудно растворимый продуктъ конденсацин, такъ называемый антипроформальденд анилинъ. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{CH})_2$ (точка плавленія 40°) который можетъ служить для опредѣленія формальдегида и анилина. (117).

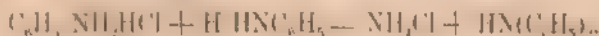
Водный растворъ свободнаго анилина окрашивается растворомъ хлорной пачести въ индусинный фиолетовый цвѣтъ. Дихромовокислая калий окрашиваетъ бѣлые растворы анилина въ желтый и въ темнѣющій или черныя цвѣты. Обѣ эти реакции какъ и реакция на дерево (240) служатъ пробамъ на анилинъ. Чувствительныя остаточныя реакціи съ хлоромъ и азотомъ.

ор и р то та в дия бы C_6H_5 и $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ получаютъ въ составѣ солей соединяющихся антроедины и антрахиноны. антрахиноны жѣтые, антрахиноны твердые жѣтые. Ихъ различаютъ, пользуясь различной растворимостью ихъ плавелевокислыхъ солей.

Моноамидныя производныя кениота называются кенидинами. Смотря по положенію метила и амидогруппы возможны шесть изомеровъ. Некоторые толуидины и кенидины имѣютъ большое значеніе при fabbricacii красокъ и приготавливаются въ большихъ количествахъ.

Вторичные амины.

294 Чистоароматические вторичные амины, представителям которых является дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (точка плавления 54°, точка кипения 310°), получается при нагревании солянокислых первичных аминовъ съ свободными аминами:

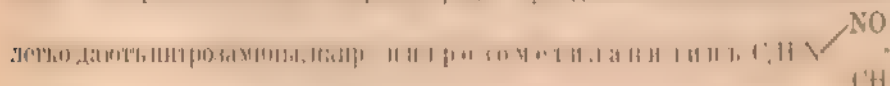


Дифениламинъ получается какъ въ малой степени чувствительнымъ реактивомъ на азотъ, такъ и въ свободномъ и чистомъ виде съ растворомъ дифениламина выгнать въ концентрированную уксусную кислоту. Присутствие азотистой или азотной кислоты обнаруживается характернымъ голубымъ окрашиванием.

Эта реакция можетъ служить для определения азотной кислоты, только при отлучении другихъ окислителей, такъ какъ дифениламинъ также голубое окрашивание даетъ и съ свободной водой, хлорной водой, сероводородомъ и т. д.

При приготовлении смѣшанныхъ жирноароматическихъ аминовъ, какъ напр. метиламина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$, было уже (292) говорено. И здѣсь дѣйствие предѣльнаго водопроницаемаго на анилинъ не останавливается на замѣщеніи одного водороднаго атома группы NH_2 предѣльнымъ радикаломъ, такъ что по большей части получается смѣсь неизмѣненнаго первичнаго, вторичнаго и третичнаго аминовъ. Для получения чистаго вторичнаго амина целесообразно поочередно замѣщать предварительно одинъ водородный атомъ амидогруппы кислотнымъ радикаломъ, напр. ацетиломъ, и затѣмъ это ацетильное соединеніе обрабатывать предѣльнымъ водопроницаемымъ.

Напр., для приготовления метиламинтипа $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: анилинъ вступившемъ въ уксусную кислоту переводятъ въ ацетиламинидъ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. Въ немъ водородный атомъ, связанный съ азотомъ, способенъ замѣщаться натріемъ. Соединеніе $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNaCO}_2\text{H}$ обрабатывается затѣмъ уксуснымъ метиломъ, при чемъ получается метилацетиламинидъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, который при обмыливаніи бѣлыми щелочами даетъ монометиламинъ. Ароматические вторичные амины, какъ и вторичные амины жирнаго ряда при дѣйствии азотистой кислоты



Эти нитроаминны при осторожномъ восстановленіи переходятъ въ гидразины $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ съ помощью восстановителей, какъ олово и соляная кислота, группа NO отдѣляется и получаютъ снова вторичные амины.

Третичные амины.

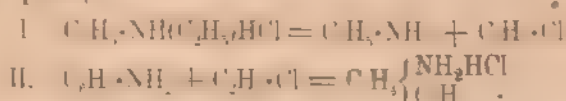
295. Чистыхъ ароматическихъ третичныхъ аминовъ известно немного. Примеромъ ихъ является трифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, который получается

при обработке дифениламина натрием и бромбензолом. Он плавится при 127° и совершенно не обладает основными свойствами.

Смешанные жирноароматические третичные амины, важнейшим представителем которых является диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$,

могут быть получены действием предельных галогензамещенных на анилин. В технике они получаются по другому способу, при котором предельное галогенпроизводное действует в момент выделения (in statu nascenti), что достигается нагреванием соответствующего анилина со спиртом. Из соляной кислоты и метилового спирта получается хлористый метил, который соединяется с анилином.

Если солянокислый анилин нагревать в струе хлороводорода до 180°, то алкильные группы сжигаются с образованием анилина и предельных хлорпроизводных. При еще более сильном нагревании солянокислых алкиланилинов, предельные углеводородные радикалы (алкильные группы) переходят в амидной группы из бензольное ядро. На основании этого что сказанного можно допустить следующий ход реакции:

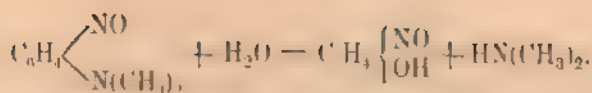


Из вышесказанного становится ясным, как нагреванием метилового спирта и солянокислого анилина до высокой температуры можно получить солянокислую соль птолуидина. По этому способу удалось также получить пентаметиламидобензол $\text{C}_6\text{H}(\text{NH})_5$.

Диметиланилин, а также и другие алкиланилины с двумя предельными радикалами обладают тем замечательным свойством, что водородная атомная единица в пара-положении очень подвижна, т. е. легко может замещаться. Так, диметиланилин легко реагирует с азотистой кислотой, образуя нитрозодиметиланилин

$\text{ON} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2$, если в солянокислому раствору третичного основания прибавить азотистой кислоты натр. Это нитрозосоединение кристаллизуется во великодушных иереных листочках, плавящихся при 80°, солянокислая соль которых состоит из желтых ил. При окислении хамелеоном нитрозогруппа окисляется в нитрогруппу и получается нитродиметиланилин $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{NO} \end{matrix}$.

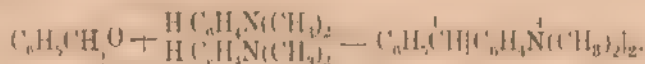
Если нитрозодиметиланилин кипятить с 3-длм натром, то амидогруппа отщепляется и получается диметиланилин и нитрозофенол.



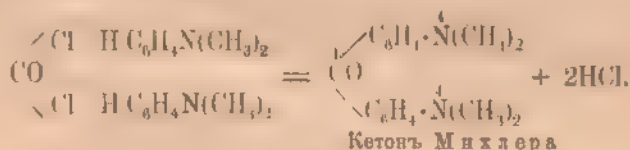
Нитрозофеноль

Эта реакция служит для приготовления чистого диметиламина.

Этот же водородный атом (пара-) может реагировать и другим образом. Так, при действии альдегидов легко получается продукт конденсации:



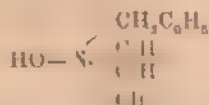
Строение этого вещества видно из его родства с трифенилметаном $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Из фосгена и диметиламина получается пара-производное бензофенона $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$:



Четрехзамѣщенныея аммоніа.

296. Они получаютъ присоединеніемъ предѣльнаго галогенпроизводнаго къ смѣшаннымъ жирноароматическимъ аминамъ и обработкой полученнымъ такимъ образомъ солей влажною окисью серебра. Они проявляютъ свойства сильныхъ оснований. При нагреваніи они расщепляются на спиртъ и третичные амины, чѣмъ отличаются отъ соответствующихъ соединений жирнаго ряда (73).

Уже въ теченіе долгого времени пытались получить четверехзамѣщенные аммоніи съ четырьмя различными органическими группами (соединенія типа $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)\text{X}$ — кислотный радикаль радикалы, изъ которыхъ одинъ долженъ быть активенъ въ реакціи, обусловленной темъ, что азиметрическимъ атомомъ азота). Но не удалось это, такъ какъ въ персвѣхъ гидратахъ киеи бензилфенилаланилметиламмоніи



въ осн. и въ водномъ растворѣ камфорсульфоновой кислоты и заглавъ серебристый осадокъ при добавленіи азотной. Въ водномъ растворѣ разложеніе ихъ на два четверехзамѣщенныхъ амоніа происходитъ такъ же, какъ въ растворахъ солей этихъ гидратовъ въ разбавл. разбавл. Таковы результаты анализа другъ отъ друга право и лѣво вращающахъ веществъ. До сихъ поръ не удалось еще, какъ можно было предположить, разложить, связанъ въ пропорціи въ лѣво вращающаго атома азота.

смотреть только те, которые производятся от нитробензола и анилина; при этом заметим, что известны многочисленные производные замещения этих простейших соединений.

Тогда как восстановление нитросоединений в кислых растворах ведет к амидопроизводным, при щелочных восстановителях получаются соединения, в которых заключены два остатка нитробензола. Их можно из нитробензола, получают следующий ряд соединений:

- 1 Нитросоединение $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.
- 2 Азоксисоединение $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.



- 3 Азосоединение $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.
- 4 Гидразосоединение $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.
- 5 Амидосоединение $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Азоксибензол

получает в кипячении нитробензола со спиртовым раствором кали, он получается также окислением анилина при помощи хлореона в спиртовом растворе. Кристаллизуется в белых кристаллах с точкой плавления в 36°. Для нитробензола с концентрированной серой кислотой он перерушивается в параксизобензол:



Под действием прямого солнечного света образуется соответствующее орто соединение.

Легко вступает в реакции восстановления.

Азобензол $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

300 получается при восстановлении нитробензола раствором хлористого железа при избытке щелочного кали или перетанной азоксибензола надалью или стружками. Затем он образуется вместе с азоксибензолом при окислении анилина хлореоном. Азобензол представляет собой хорошо кристаллизующееся тело оранжево-красного цвета, плавящееся при 68° и кипящее при 245°. Оно нерастворимо в воде и перетанывается без разложения, как при непосредственном нагревании так и с парами воды. Указанием на его структурную формулу служить восстановимость его в анилин.

Гидразобензол $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

301 Азобензол при восстановлении цинковой пылью и спиртовым раствором кали переходит в гидразобензол. С помощью этого восстановителя можно восстанавливать также и нитробензол прямо в гидро-

зосоединения. Гидразобензол представляет бесцветное кристаллическое тѣло, плавится при 126°. Сильными восстановителями онъ превращается въ анилинъ и при окислении снова легко даетъ азобензолъ. Окисление уже происходитъ при дѣйствіи кислорода воздуха превращение же въ азосоединение можетъ быть произведено даже хлорнымъ жѣлъзомъ.

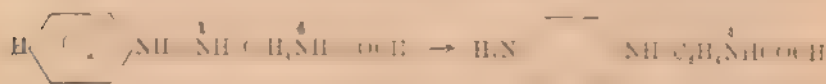
Наиболѣе характернымъ для гидразобензола является его переходъ въ бензидинъ, который происходитъ уже на холоду при обливании гидразобензола крѣпкими кислотами:



Бензидинъ

Оба бензольныхъ кольца при этомъ такъ, скажемъ поворачиваются, и получается диаминодифенилъ, что видно изъ того, что продуктъ этой реакціи можетъ быть переведенъ въ дифенилъ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Аминогруппы бензидина находятся въ пара-положеніи по отношенію другъ къ другу. Если азобензолъ восстановить кистыми реагентами, то сейчасъ же получается бензидинъ, для котораго очень характерна малорастворимая въ холодной водѣ сѣрникоислая соль.

Пара-положеніе аминныхъ группъ «виднѣе» между прочимъ изъ того, что гидразобензолъ, въ которомъ замѣщенъ второстепенный атомъ, стоящій въ пара-положеніи къ гидразогруппѣ, не можетъ перейти въ бензидинъ. Но такая соединенія часто претерпѣваютъ нѣкую интрамолекулярную перегруппировку, называемую «аминной перекрестной группировкой» (тотъ же самый процессъ перекрестной группировки, при которой получается производныя дифениламина, о томъ время, когда вы это обѣщали, мы еще поговоримъ).



О восстановлении нитросоединений при помощи электрическаго тока.

302 Электрический токъ представляетъ собой средство варьировать тѣплоту и концентрацію, вступающихъ въ реакцію веществъ въ тѣломъ образѣ, какъ это же можно бы сдѣлать при помощи какаго либо другаго средства. Поэтому въ вѣсней степени «просто» и «электрические» методы получения органическихъ соединений, достигающаго «ухода» входить въ употребленіе все болѣе и болѣе съ примѣнимостію электрическаго тока для этой цѣли было уже дано нѣсколько примѣровъ (168); здесь это будетъ продемонстрировано на восстановленіи нитросоединеній.

Сначала мы все-таки рассмотрим несколько ближе и ясность давления и концентрации. При описании восстановления производных нитроа (268) было уже указано на то, что вместе с изменением разности потенциалов очень сильно меняется и давление, под которым выделяется ионы под раствором при расходе. При восстановлении получается то же самое явление, как будто бы для него были применимы различные восстановители. Как постепенно усиливается восстановители мы можем представить данное тело против несколько стадий восстановления, так и постепенно потенциал на катод мы можем достигнуть того же самого результата.

Что же касается изменчивости концентрации, то мы должны указать на тот важный факт, что электрический процесс происходит непосредственно у самых электродов. Поэтому если при одной и той же силе тока мы изменим величину площади электродов, то количество ионов, разрывающихся из единицы поверхности их, получит пропорциональное изменение. Поэтому выбором площади электродов мы можем произвольно менять концентрацию разрывающихся на электродах ионов. Значит в то время, когда «восстановительная сила» зависит от разности потенциалов, концентрация восстановителя определяется плотностью тока (168). Поэтому процессы, в которых разрывающиеся ионы должны вступать в реакцию между собой, требуют высокой плотности тока (напр., при спяте двусконовых кислот); напротив, для таких процессов, которые должны протекать равномерно во всей жидкости, желательны большие катоды, т. е. малая плотность тока.

Витроосоединения действительно представляют собою такие вещества, которые проходят несколько различных стадий восстановления, прежде чем получится конечная продукт змать. Поэтому электрохимическое восстановление нитробензола и его производных представляет большой практический и теоретический интерес. Благодаря опытам Гаттормана, Эльбса, Гибера и др. удалось составить совершенно ясное представление о течениях или о процессах восстановления.

Прежде всего здесь нужно различать первичные и вторичные продукты восстановления. Первичный продукт восстановления протекает следующим образом:

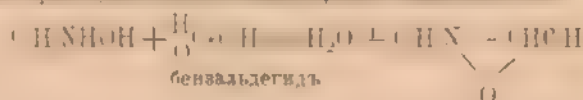


Нитробензол, нитрооксид, гидроксиламин, анилин.

Нитрооксид из-за своей чрезвычайной токсичности первоначально вырабатывался в виде гидроксиламина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ затем, элиминация воды.

Далее этот процесс может продолжаться и до анилина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и до метиламина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, в зависимости от условий.

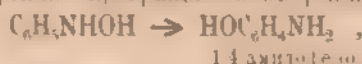
N_2OH по сравнению с другими азидо-соединениями азиди менее (330) растворим, а следовательно от него легче избавиться, поэтому во время перегонки его рекомендуется



бензальфенилгидроксиламин

В умеренно кислом растворе азидобензол превращается в раствор, прибавлением спирта (так, как он растворяется в разбавленной серной кислоте, очень слабо) и при быстром восстановлении процесс идет почти целиком по гидролизающей схеме, так как выход анилина достигает почти 90% теоретически возможно.

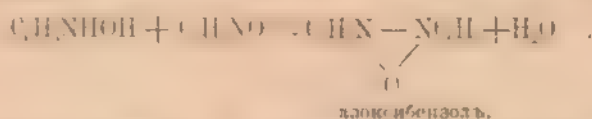
Если же раствор иметь сильно кислым, то фенилгидроксиламин очень энергично превращается в р-амидофенол.



который пригоден для дальнейшего восстановления. В умеренно же кислом растворе получается почти теоретическое количество анилина. Отсюда видно, что хотя разбавленная кислота тоже действует перегруппировывающим образом в амидном смысле, но гораздо слабее, так что при этих условиях скорость восстановления больше скорости перегруппировки.

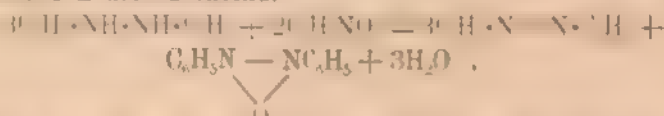
В щелочном растворе проходят две другие вторичные реакции:

1) При действии гидроксида на фенилгидроксиламин получается азоксibenзол:



Эта реакция происходит в присутствии щелочи несколько быстрее, чем азидобензол превращается в бензальдегид, так что здесь анилин получается только в количествах, соответствующих, в результате того, что азидобензол успевает восстановиться до азоксibenзола, причем образуются следы азидо-бензола.

2) Гидроксиламин с ним же соединяется и азоксibenзол быстро дает азобензол и азоксibenзол:



Вместе с тем в щелочном растворе азидобензол быстро

яковой H_2AsO_4 и, таким образом, азотная кислота $\text{H}_3\text{NO}_4 \rightleftharpoons \text{ON}(\text{OH})_2$ невелика. Съ этими соображениями то обстоятельство, что фтористый и асфенистый соединения съ водородом въ кислоты $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}(\text{O})\text{F}_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{O})\text{F}_3$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{O})\text{OH}$ бензарсеновую тогда какъ лигнобиозоль въ выпадать въ таковыхъ реакцияхъ не даетъ соответствующей кислоты. При фторировании кислоты при нагревании не получается P_2O_6 , тогда какъ изъ мышьяковой кислоты получается As_2O_5 . Также и при нагревании фенилфосфиновой кислоты $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ не получается фосфиноксида, тогда какъ при такой же обработке бензарсеновой кислоты получается арсениканид.

Точно такъ же и при получении соединений второго ряда отнимаются друг от друга. Ничъ въ нихъ обща только окраска: таинотле яркая у асфенизола. Нитробензолъ и арсениканидъ въстановившая въ ато и соотвѣтственно въ арсениканидъ, возгнание не до фазы света невозможна и не каноническая форма, не можетъ связать съ фторомъ. Азотистот можетъ быть при поведении и дождя до ренечать въ фениланидъ, а фосфор-арсениканидъ уторомъ въ соответствующую характеристи соединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{O})\text{F}_2$.

Разница между обоими соединениями послѣдствіе ряда походитъ на большее средствѣ фтора къ кислороду. Азотистот не окисляется при обыкновенной температурѣ кислородомъ воздуха, а фтористот окисляется имъ очень легко, при этомъ получается фенилфосфоранидъ кислота $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_2\text{H}_2$.

Ароматическія металлосоединенія

305. Кромѣ соединений на нѣ 282, извѣстны только металлотетраэдрические соединения ароматическаго ряда съ ртутью, мономъ и свинцомъ. Ртутные соединения $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Phenylque-Kalber) получается при обработкѣ бромбензола амальгамой натрия. Оно представляетъ собой кристаллическое тѣло и устойчиво на воздухѣ, какъ соответствующія соединения жирнаго ряда. При пропускании его паровъ черезъ раскаленную джарена трубку отъ ра падаетъ на ртуть и дисульфидъ отчасти это происходитъ уже при перегонкѣ.

При нагревании уксуснокислой ртути въ бензолѣ до 110° получается уксуснокислая соль фенилртутиаго соединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} \cdot \text{O}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, т. е. уксуснокислая соль основанія $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} \cdot \text{OH}$ гидрата окиси фенилртути. Азотистотныя соединения даютъ гомологи бензола, нитробензолъ и т. д.

Бензойная кислота и ея гомологи.

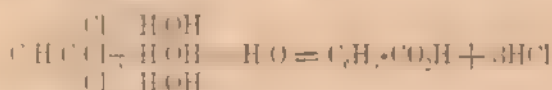
306. Изъ всевозможныхъ методовъ при помощи которыхъ можетъ быть получена бензойная кислота, мы вкратцѣ разберемъ только тѣ, которые являются наиболее употребительными. Бензойную кислоту получаютъ:

1) Окисленіемъ всѣхъ ароматическихъ углеводородовъ съ боковой цѣлью:



Неходимымъ матеріаломъ по большей части берутъ толуолъ, потому что его легче всего получить, но при техническомъ получении бензойной кислоты толуолъ не подвергается непосредственному окисленію, а

сначала превращается пропусканием хлора при температурѣ кипѣнія въ трихлорбензил $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$, который при нагревании съ водой превращается въ бензойную кислоту:



Полученная такимъ образомъ бензойная кислота содержитъ между прочимъ небольшое количество хлорбензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

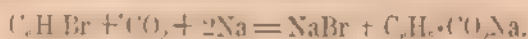
2) Окислениемъ ароматическихъ спиртовъ и альдегидовъ, напр., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (бензилового спирта), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ (бензойного альдегида), а также спиртовъ, альдегидовъ или кетоновъ съ болѣе длинными боковыми цепями, короче — окислениемъ всѣхъ соединений съ однимъ боковымъ цепью, если послѣдняя связана непосредственно съ бензольнымъ ядромъ, при помощи углероднаго атома.

3) Введениемъ нитрильной группы въ бензольное ядро и обмыливаниемъ полученнаго такимъ образомъ бензонитрила $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$.

Введение нитрильной группы можетъ быть достигнуто двоякимъ путемъ: а) азотированиемъ анилина и обработкой полученной диазотевой соли цинистымъ калемъ (313); б) перегонкой калевой соли бензолсульфоновой кислоты съ цинистымъ калемъ:

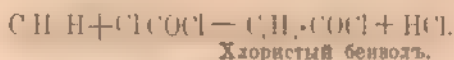


4) Дѣйствиемъ углекислоты на смѣсь бромбензола и натрия удастся получить натриевую соль бензойной кислоты:



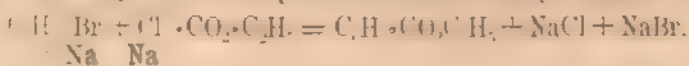
5) Въместо углекислоты на бензолъ можно дѣйствовать различными производными ея, при чемъ получаются соединения, которые легко могутъ быть переведены въ бензойную кислоту:

а) Бензолъ и пареообразный фенестъ въ присутствіи хлористаго алюминія дѣйствуютъ другъ на друга такимъ образомъ, что получаются соляная кислота и хлористый бензолъ, хлорангидридъ бензойной кислоты:



Хлористый бензолъ легко переводится водой въ бензойную кислоту.

б) Если обработать смѣсь бромбензола и сложнаго эфира хлоруглеродной кислоты натріемъ, то получается сложный эфиръ бензойной кислоты:



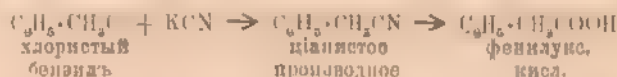
Гомологи бензойной кислоты.

308. Толуиловый альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ получают окислением бензо-

нитовых или кидонов, разбавленной азотной кислотой (процесс окисления получается вылить с двумя продуктами — и окислительными телами, давая ма-

селе, которая при этом, предвигается переходит в альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix}(\text{CH}_3)_2$. Эти альдегиды очень трудно растворимы в холодной воде.

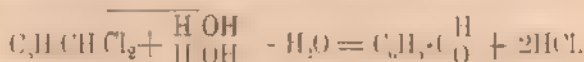
Номе, а в смеси бензиловый альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ можно получать следующим образом:



При помощи кислоты, то есть, когда оно (соединение) превращается в окис-
ловых бензилхлоридов, с которыми, с помощью химических веществ, так же
как, с помощью обработки, давая, в результате, эти альдегиды.

Альдегиды и кетоны.

309. Наиболее известными из ароматических альдегидов является бензальдегид (бензойный альдегид) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix}$. Он, как и алифатические альдегиды, получается окислением соответствующего спирта, бензильного спирта $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, или перегонкой смеси кальциевых солей бензойной и муравьиной кислоты. (способ образования, аналог которого не имеет никакого значения в жирном ряду, имеет здесь большое значение даже при технических способах получения). Для этой цели называют хлористый бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$ с водой (и небольшим количеством серной кислоты или плавсти).



Для получения гомологов бензальдегида можно пользоваться следующими способами:

1) При действии хлоридов на ароматический альдегид, в присутствии хлористого алюминия образуется ароматический альдегид.

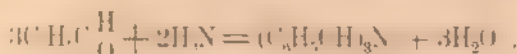


образованное, которое получают, соединяя соответствующую свободную кислоту, которая затем при сухой перегонке окисляется CO_2 и переходит в альдегид.



2) При действии смеси CO и HCl на ароматический альдегид, в присутствии AlCl_3 и небольшого количества хлорной кислоты, образуются альдегиды.

ней аналогичных альдеидаммикамъ, а получается тѣло $(C_6H_5CH)_3N_2$, которое состоитъ изъ трехъ молекулъ бензойнаго альдеида и двухъ молекулъ амміака:

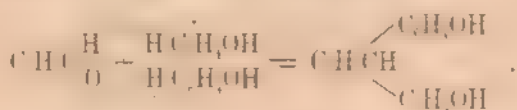


Это соединеніе называется гидробензамидомъ.

Затѣмъ для ароматическихъ альдегидовъ является характернымъ ихъ отношеніе къ спиртовому тѣлоу кали (см. п. 117), при чемъ одна часть на възбавляется, а другая является изъ бензойнаго альдеида, напр., получаютъ бензойная кислота и бензойный спиртъ:

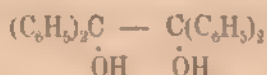


Ароматическіе альдегиды легко конденсируются съ диметилиазиномъ или фенолами въ производныя трифенилметала:

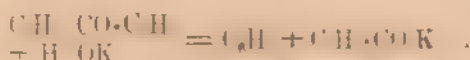


310. Ароматическіе кетоны раздѣляются на смѣшанные жирно-ароматическіе и чистоароматическіе. Извѣстнѣйшимъ представителемъ перваго класса является ацетофенонъ $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$, получаемый перегонкой смѣси уксуснокислаго и бензойнокислаго калия или, что гораздо легче, обработкой смѣси бензола и хлористаго ацетата хлорнымъ алюминіемъ. Ацетофенонъ представляетъ собою кристаллическое тѣло съ неприятнымъ запахомъ, плавится при $+20^\circ$ кипѣетъ при 200° , малорастворимое въ водѣ и обладающее всѣми свойствами алифатическихъ кетоновъ.

Бензофенонъ $C_6H_5\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$ можетъ быть полученъ сухой перегонкой бензойнокислаго калия, затѣмъ изъ бензола, хлористаго алюминія и хлористаго бензоила или фостена. Это чистоароматическое соединеніе обладаетъ почти тѣмъ же характеромъ алифатическихъ кетоновъ. При възбавленіи онъ переходитъ въ бензогидроль $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C_6H_5$, при чемъ одновременно получается бензалинаконъ

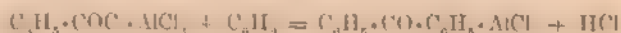


При сплавленіи съ тѣмъ же кали получается бензофенонъ, бензолъ и бензойная кислота:



Тогда как при синтезе Фриделя-Крафта можно было бы предположить существование еще и метастабильно талого, как и раньше мы представили, вот механизм этой реакции для аналогичного с талароматичеких кетонев, найдено удовлетворительно объяснение. При этом ацилалифатичекие кислоты соединяются с $AlCl_3$: $C_nH_{2n+1}COCl + AlCl_3 = C_nH_{2n+1}COCl \cdot AlCl_3$.

Если затем мы добавим 1 мол. спирта то выйдет 1 мол. HCl и получается снова кристаллическое соединение:



Если тогда пролить воду, то получается ацилалифатичекий кетон:

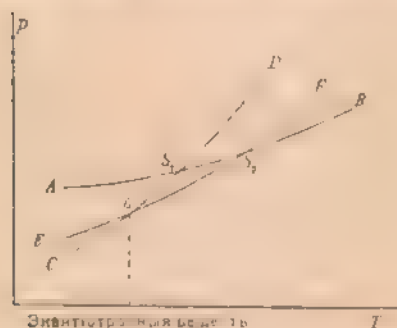


Следовательно, процесс проходит три фазы.

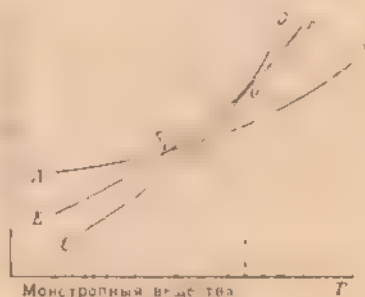
Изопропиловый является во двух модификациях, во одной метастабильной («Исорт. Хим.» п. 237) с точкой плавления в 27° и во устойчивой с точкой плавления 49° .

$AlCl_3$ на модификации изопропиловый в отношении монографии т. е. метастабильная, может при низкой температуре до своей точки плавления превращаться в устойчивую, но этот процесс не обратим. Это можно объяснить тем, что точка превращения двух модификаций лежит выше точки плавления метастабильной формы.

На рис. 80 линия AB представляет собой кривую изопропиловый пара распада в одного вещества, изобичаю одну точку превращения CD и EF — кривая давления пара твердого вещества во две модификациях и O — точка его превращения.



Фиг. 80.



Фиг. 81.

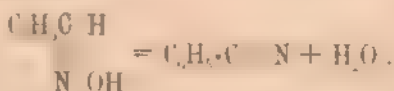
Кривая AB должна лежать так, что именно она должна быть ниже двух других, т. е. ниже остальных. Так как при повышенной температуре плавится не твердая модификация, то линия со стороны ниже известной температуры должна быть во всяком случае наиболее устойчивая, т. е. имеет наиболее высокую температуру плавления. S_1 представляет собой точку плавления метастабильной формы (так как температура выше точки превращения), S_2 — точка плавления устойчивой формы.

Но положение AB может быть и таково, что S_1 и S_2 лежат ниже O (см. фиг. 81). Тогда точка превращения не может быть достигнута так как плавление наступает раньше. Метастабильная модификация остается тогда метастабильной до ее точки плавления, т. е. она оказывается монофазной, тогда как в обыч-

номъ случаѣ галіотропии все-таки при повышеніи температуры, она достигаетъ точки превращенія, переходить въ другое состояние и тогда плавится.

Оксимы.

311. Изученіе оксимовъ ароматическихъ альдегидовъ и кетоновъ даетъ возможность изучить своеобразные случаи изомерій. Такъ, напр., бензальдоксимъ существуетъ въ двухъ изомерахъ: одинъ анти-бензальдоксимъ представляетъ собою жидкость, которая разлагается при кипяченіи, и твердый син-бензальдоксимъ, который при смѣшиваніи съ ангидридомъ уксусной кислоты легко отщепляетъ воду и переходитъ въ бензонитрилъ.



Первый же изомеръ даетъ съ ангидридомъ уксусной кислоты ацетильное соединеніе.

Что же касается кетоксимовъ $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$, то опять показать, что не наблюдается никакой изомеріи, если $\text{R} = \text{R}'$, но всегда являются два изомера, если R и R' различны. Доказательствомъ этому служить бензофеноноксимъ и его производныя.

Бензофеноноксимъ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, въ несмотря на усердныя попытки от-



крыть изомерную форму его, существуетъ только въ одной модификаціи. Но какъ только въ одной изъ фенильныхъ группъ происходитъ замѣненіе одного водороднаго атома, получаютъ два изомерныхъ оксима. Они существуютъ, напр., для монохлор- и монобромбензофенона $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$, для толилфенилкетона $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, для ацидифенилкетона $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})$ и для многихъ другихъ.

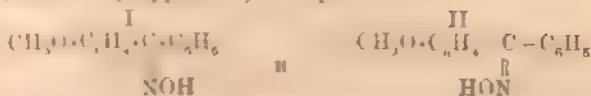
Послѣ многихъ тщетныхъ попытокъ представить эту изомерию общепринятыми структурными формулами, было показано, что основанное Вервьеромъ и Гантцемъ стереохимическое представленіе въ состояніи объяснить эти факты. Согласно этому представленію три единицы радикаловъ атома азота направлены къ тремъ угламъ тетраэдра, въ четвертомъ углу то-то находится самъ атомъ азота (фиг. 82).



Фиг. 82.

Если вѣсти, какъ это имѣетъ мѣсто въ цѣлыхъ случаяхъ съ азотомъ, тремъ единицамъ, стоящимъ въ углу, то получимъ три формулы, въ которыхъ азотъ связанъ съ азотомъ, стоящимъ въ углу. Но опять такъ

точкой кипения и плотности. На основании этого можно считать, что первый должен иметь конфигурацию I, а второй—II:



В I OH и CH₃ группы расположены по одну сторону и при перегруппировке образуются только один продукт:



т. е. образует азисовой кислоты CH₃O·C₆H₅·CO·H.

В II же группа —CH₃ и OH расположены по разные стороны CH₃OC₆H₅— и OH, и образуются при перегруппировке две кислоты:



Дiazосоединения и гидразины.

312. Diazосоединения ароматического ряда, открытые в 1860 году Гриссомом, имеют не только теоретический интерес, но представляют собой важную исходную материю при фабрикации анилиновых красок. Тогда как в жирном ряду удалось перевести (201) только один определенный род амидосоединений в diaзосоединения, первичные ароматические амины способны к этой реакции все; для ароматических аминов является характерным их свойство diaзотироваться.

Все diazo- и азосоединения содержат группу N_2 -. Гантцль делит их на две главных группы:

I Соединения с структурной формулой $\text{Ar}\cdot\text{N}\cdot\text{X}$ (Ar =фенил), C_6H_5

с его гомологами и производными. Это соли diaзония, имеющие характер солей аммония.

II Соединения структурной формулы $\text{Ar}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{X}$ diaзосоединения с характером azосоединения. Они могут подвергаться к двум стереоизомерных модификациях:

1 Соединения структурной формулы $\text{Ar}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{X}$ diaзосоединения.

Они очень неустойчивы и могут быть получены в свободном состоянии только в очень малых количествах.

2 Соединения структурной формулы $\text{Ar}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{X}$ diaзосоединения; эти устойчивы.

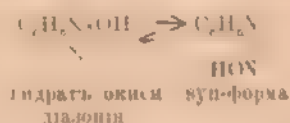
и летучия дигидрофториды в воде платиновые двойные соли селенофенилдиазония ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Pt}_2$), Pt_2I_4 и его гомологи, а также весьма легко растворимая в холодной воде хлорниклая соль его, которая и двойные соли золота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Au}_2\text{I}_3$), аналогичны соответствующим двойным соединениям платины. Поэтому мы должны допустить в солях эти существующие платиновые и золотые, являющиеся окислителями, двойные свойства, как это мы допускаем для производных аммония. На основании всего вышесказанного мы можем ожидать, что водный раствор свободно гидрата окиси фенилдиазония будет обладать сильно-активной реакцией. Она получается при обработке раствором в воде окислительной соли диазотизированного серебра или сформированной баритовой получаемая таким образом раствор действительно имеет очень активную и точную реакцию и в начале бесцветная (как KOH), но в течение некоторого времени окисляется хлором, при чем происходит разложение.

Возможны две формулы:



Как будет доказано в п. 314, первой формул должно быть от-
1410 дано преимущество.

Исследования в области взаимодействия органических соединений с металлами и сплавами, а также с полупроводниками, проводились в течение последних десяти лет. В настоящее время известно, что взаимодействие органических соединений с металлами и сплавами может приводить к образованию органических соединений, которые могут быть использованы в качестве катализаторов, реагентов, а также в качестве материалов для изготовления органических полупроводников.

[illegible]

и щелочныя соединения производятся отъ послѣдняго.

Замѣшенія соединеній діазонія

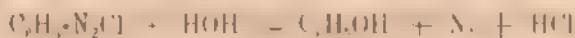
313. Многие замещающиеся соединяются вместе в общую черту, что группа N_2 выделяется из моделины в виде свободного азота.

Органическая химия. 23

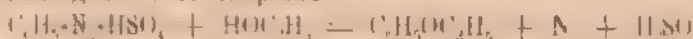
и замещается галогеном, связанномъ съ безъионнымъ ядромъ при помощи одной связи.

При тщательномъ изучении этихъ реакций удалось во многихъ случаяхъ найти тѣ условия, при которыхъ процессъ идетъ очень почти нацѣло.

1) Замѣщение группы N гидроксигруппой происходитъ при стоянии или нагревании водныхъ растворовъ солей дазония.



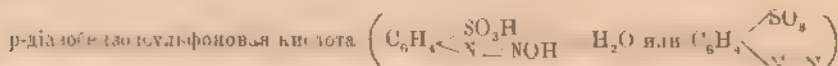
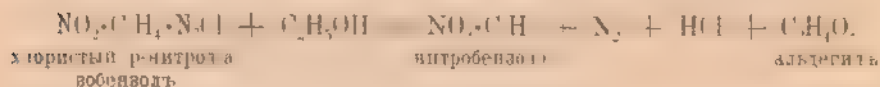
2) Замѣщение группой $O \cdot C \cdot H_{n+1}$ происходитъ при кипячении соли діазосоединенія со спиртомъ:



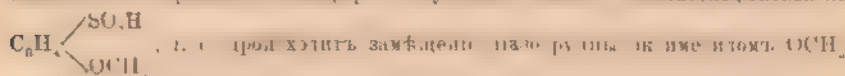
Смешанный свѣтъ оказываетъ въ некоторыхъ случаяхъ ускоряющее дѣйствіе на процессы 1 и 2.

3) Замѣщение группы N водородомъ происходитъ также при дѣйствіи спирта на соли дазония при определенныхъ условияхъ.

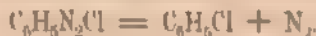
При этомъ изъ спирта получается альдегидъ



даетъ при обработкѣ метиловымъ спиртомъ при уменьшенномъ давленіи только сульфобензолсульф. кислоту, какъ продуктъ замѣщенія діазогруппы водородомъ. При давленіи въ вакуумѣ атмосферъ получается только анидосульфобенз. кислота



4) Обмѣнъ группы N_2 на галогенъ происходитъ при смѣшивании раствора хлористаго соединенія дазонія съ растворомъ хлористой мѣди въ концентрированной соляной кислотѣ (Зандмешеръ) или же съ мелкимъ мѣднымъ порошкомъ (Паттерманъ)

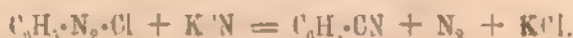


Хлористая мѣдь или желтый мѣдный порошокъ (порошокъ эйлеръ-вюрцбургъ, каталитический Мэлоу) предполагаетъ, что въ видѣ промежуточнаго продукта получается соединеніе ибдъ, которое затѣмъ снова распадается

Аналогичнымъ путемъ при хлористомъ бромистомъ дибензиле и смѣшиваютъ бромбензолъ сначала приготовляютъ френклендъ-ольфендиализолъ и смѣшиваютъ ее съ растворомъ бромистаго кали. Если къ гла мѣди прибавить мѣднаго порошка, то получаютъ бромбензолъ и выделяется свободный азотъ

Замѣщение водомъ легко происходитъ при кипячении раствора френклендого фенилдиазонія въ водистомъ раствору йодистаго кали. Здѣсь мѣдь и хлористая мѣдь не нужны.

5) Обмывь группы $-N_2$ на цинк, протекает очень гладко при действии щавелевых соединений мыла. Раствор соли диазония вливается в раствор двойной щавелевой соли калия и меди.



Эта реакция имеет большое значение для синтеза ароматических соединений, так как она дает их нитраты, которые можно только обмывать.

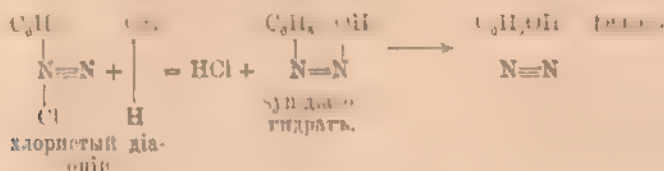
6) Другая реакция может быть принята, для получения бензола, если она дана при помощи промежуточного продукта, содержащего группу $-N_2$. Так, напр. при обработке хлористого бензидионата бромодорода получается трифенилметан $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S$. Следовательно здесь для молекулы ароматической реакции с одной молекулой бромодорода.

Группа $-N_2$ может быть также замещена радикалами ароматических соединений, так, напр. при обработке сухого хлористого бензидионата в присутствии бензола, получается хлористый бензол $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$.

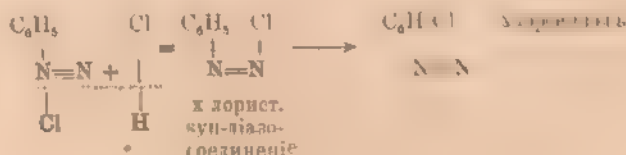


314 Из вышеприведенного ясно, что соли диазония имеют большое значение, как промежуточные продукты, для приготовления безвредных соединений. Так как они получаются из аминов, которые со своей стороны получают восстановлением нитро соединений, то мы видим, с этой стороны, что нитрирование ароматических соединений является одной из наиболее употребительных операций, ибо нитрогруппа вместе с амидо- и диазгруппой обмывается на многостепенная группы и алкилы.

Механизм замещения перечисленных в **313**, до 1-го пункта, следующий. Для того реагировать не нужно сначала из чистых соединений сульфидов. Образование фенола и щавелевой кислоты, согласно тому же, что нитрировано следующим образом:



■ Образование хлорбензола:



е-домь, при чем приходится выделять FeSO_4 , так что, увеличивая количество



малоновая кислота.

Коричная кислота кристаллизуется въ тонкихъ игольч., трудно растворима въ холодной водѣ и плавится при 134°. Она обладаетъ всеми свойствами тѣхъ съ двойной связью, т. е. обладаетъ способностью присоединения и восстановления, растворяема хлороформомъ и соды.

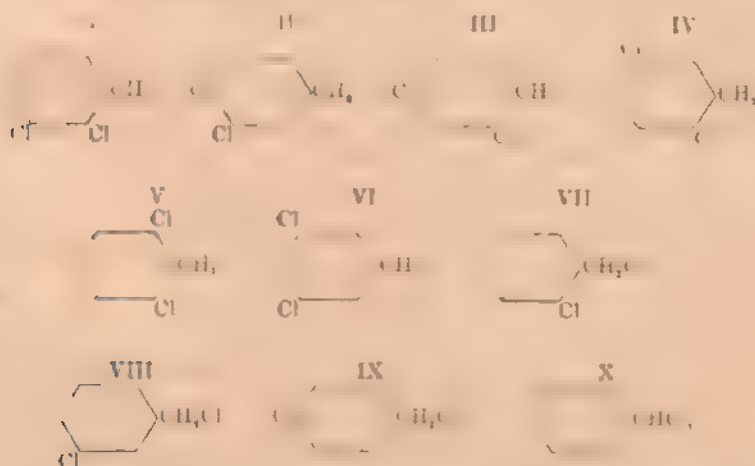
Структурнаго формула ея представляетъ два стереоизомера



Замѣчательно то, что и въ этой группѣ, какъ и въ остальныхъ коричная кислота — оптически inactive, что и подтверждаетъ истинность теории, а не противорѣчитъ теоріи.

Соединения съ нѣсколькими одинаковыми группами замѣщения.

320 Производныхъ бензола и его гомологовъ съ нѣсколькими группами замѣщения нѣсколько много. Водородные атомы этихъ углеводородовъ могутъ быть замѣщены какъ одинаковыми, такъ и различными группами. Въ первомъ случаѣ для бензола известны три изомерныхъ дву- и трехзамѣщенныхъ C_6H_4 гомологовъ бензола, группы замѣщения могутъ находиться въблизи или отдалѣ въ боковыхъ цепяхъ. Такъ напр., мы имѣемъ слѣдующія изомерныя соединения $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2$:



Въ действительности изъ большого количества соединений, возможныхъ теоретически, известны многи (сравнительно еще) передъ нами большая область, изъ которой мы выберемъ только наиболѣе важныя.

Но и въ этихъ немногихъ соединенияхъ, которыя еще могутъ быть названы, представляется болѣе быстрое, чѣмъ слѣдуетъ, замѣщеніе

для каждого въ отѣльненіи. Такимъ образомъ въ концѣ отѣла будутъ даны общіе способы опредѣленія положенія этихъ группъ.

I. Поли-сульфонислоты.

321. Поли-сульфонислоты можно получить съ помощью сухой кислоты въ охлажденной температурѣ, а также и при высокой температурѣ по способу, который мы описали въ предыдущемъ. Бензолъ, обработанный такимъ способомъ, дастъ извѣстныя результаты, а именно: сульфослоту. При продолженіи процесса, если и съ помощью перекиси, съмѣсти въ парѣ и сульфослоту

II. Полигалогидные соединения

322 можно быть получены прямыми водѣвляющимися хлора или брома на ароматическіе углеводороды. Если въ нихъ уже есть одинъ атомъ галлоида, то второй галлоидъ, и галлоидъ становится въ парное положеніе и получается только очень небольшое количество присоединенія п-дихлор- (или дибром-) бензола, получается изъ m-динитробензола (**328**) водостановленіемъ и послѣдующимъ азотированіемъ. У бензола удастся дальнѣйшимъ хлорированіемъ замѣнить всѣ пять атомовъ водорода. Такимъ образомъ получается C_6Cl_6 , гексахлорбензолъ, образующій безвѣдныя иглы съ точкой плавленія 229°. Напротивъ у галлоида не могутъ быть замѣнены хлоромъ въ водородные атомы. Здѣсь удалось получить только соединения $C_6H_4Cl_2$ (дихлорбензолъ) и $C_6H_3Br_2$ (дибромбензолъ) и C_6H_3ClBr (трихлорбензолъ) такъ какъ при попыткѣ дальнѣйшаго хлорирования происходитъ расщепленіе молекулы. Аналогичныя явленія мы видимъ и въ жирномъ ряду.

Для приготовленія полигалогидныхъ производныхъ гомологовъ бензола можно пользоваться теми же самыми способами какъ применяются и для полученія моногалогидныхъ соединений (**282**). Если вліяемъ нужно замѣнить въ бензолѣ одинъ водородъ хлоромъ, то можно съ нимъ вѣдывать хлоромъ или бромомъ при повышенной температурѣ, такимъ образомъ получаютъ группы въ ароматѣ C_6H_5Cl , хлористый бензилъ, C_6H_5Br , бромистый бензилъ, бензилхлоридъ и $C_6H_4Cl_2$, трихлорбензилъ. Если же хлорированіе должно пройти только въ ядрѣ, то дѣйствуютъ хлоромъ при обыкновенной температурѣ въ присутствіи избытка количества $FeCl_3$. Если, наоборотъ, хлорить замѣнить соединенія типа C_6H_4Cl въ $C_6H_3Cl_2$ то примѣняютъ оба способа поочередно.

Хлористый бензилхлоридъ (точка плавленія 206°) и трихлорбензилъ (точка плавленія 213°) применяются въ химическомъ вѣдѣніи, уже, что первый применяется для полученія бензилбензола и бензида (**309**), а второй — бензилбензилкетона (**306**).

Извѣстны также продукты присоединенія хлора и брома къ C_6H_5 и кинѣторнымъ соединениямъ $H_2C=CH_2$ въ бензолѣ, галлоиды C_6H_5Cl и C_6H_5Br

ше востановить Остатки получаются при на омыльном свете хлорпроизводных образуются изомерных формах.

III. Многоатомные фенолы.

..... уже замечено, фенолы гораздо легче поддаются действию окислителей, чем бензол. Еще легче окисляются многоатомные фенолы. Многие из них в щелочном растворе являются также сильными восстановителями.

Двуатомные фенолы.

323. Ортоброманин находится во многих смолах и носит название широкатехина, его можно получить сращиванием с бромом капи орто-фенолсульфоновой кислоты. Широкатехин кристаллический и легко растворяется в воде (точка плавления 104°). Его щелочные растворы под действием кислорода воздуха становятся зелеными, а потом черными. Водный раствор уже при обыкновенной температуре выделяет из раствора ацетиолидато серебра свободный металл, хлорным железом он окисляется в зеленый перхлор. Монометилловый

эфир широкатехина $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 2 \end{smallmatrix}$ (гваякол), находится в буковой смоле

Резорцин, метакатехин $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 3 \end{smallmatrix}$ (точка плавления

119°) получается в технике сращиванием с бромом капи п-фениленди-сульфоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H } 1 \\ \text{SO}_3\text{H } 3 \end{smallmatrix}$, хлорное железо дает темнофиолетовое

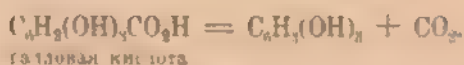
окрашивание. Бромной водой окисляется в трибромрезорцин, последний кристаллический, бесцветный, не бурится на воздухе и легко растворим в воде, спирте и эфире.

для гидрохинона, дигидроксибензола (точка плавления 170°) особенно характерно то, что при окислении он переходит в *хинон* C_6H_4 при этом отделяется атома водорода (каждый из последних при восстановлении легко дает гидрохинон). Благодаря своим восстановительным свойствам он применяется в фотографии как проявитель. С замкнутым циклом слияния соседних ядер карбонового цикла сами они и его изомеры легко растворимы в воде.

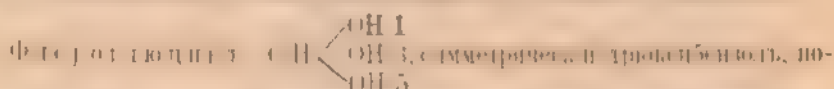
Трехатомные фенолы.

324. Трирезорин $\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 2 \\ \text{OH } 3 \end{smallmatrix}$ получается гальваническим

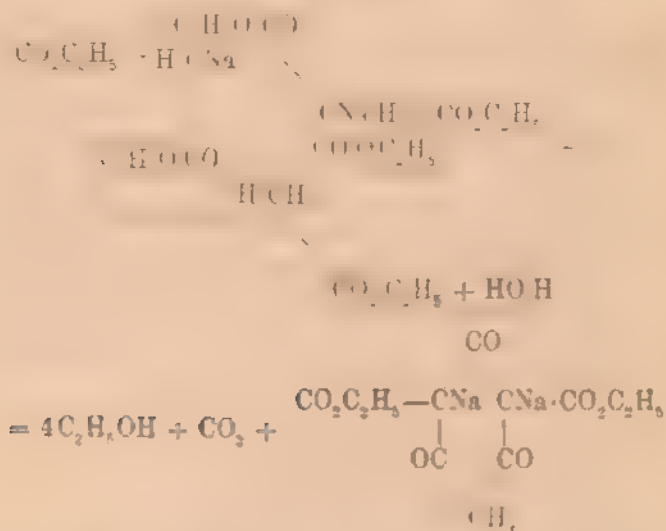
гоной кислоты, которая при этом выделяет CO .



Пирогалл (точка плавления 142°) — кристаллическое тело, легко растворимое во воде. В насыщенном растворе он представляет сильный окислитель, легко окисляется, напр. на воздухе, кислород, окисняваясь в бурно цветущий и поэтому применяется при анализе тканей. Однако при этом окисление получается при избытке, обстоятельстве, немного объясняющего. Также применяется в качестве проявителя.



лучается из различных смол при сaponификации с щелочными кали. Он кристаллический и окрашивается характерным желтым в темноте флуоресцентный цвет. Замечательна реакция его образования опытами Байером, при нагревании натрийацетата эфира, при чем, при молекулы последнего конденсируются, выделяя четыре молекулы спирта и CO .

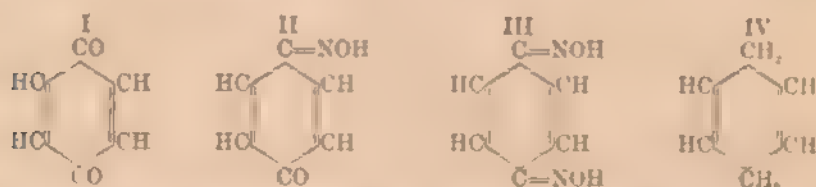


Этот продукт конденсации при подкислении при темп. атомы натрия замещаются водородом, дает окислительный эфир, флуоресцентный, окислительный, карбоновой кислоты. При сaponификации с щелочными кали группы $\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ замещаются водородом и дают желтый кристаллический флуоресцентный.

По вышеизложенной схеме можно видеть, что при конденсации спирта и CO образуется продукт, который при сaponификации дает окислительный эфир, флуоресцентный, окислительный, карбоновой кислоты.

последней (ср. 76) получается обесцвеченный осадок. Мы уже видели, что хинонъ можетъ также окисляться гидрохинономъ (323), который со своей стороны можетъ быть окисленъ хинономъ. Изъ двухъ другихъ дигидрохиноновъ пирокатехинъ, сорбитолоксиантинъ окисляется его окисью серебра также превращается въ бесцветный хинонъ или резорцина хинона не получено.

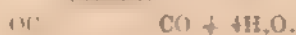
Хиноны по большей части окрашены въ желтый цвѣтъ, обладаютъ своеобразнымъ острымъ запахомъ, перетоняются (растворяются) въ парахъ воды и обладаютъ окислительными свойствами. Строение бензохинона лучше всего выражается схемой I:



Эта формула предполагаетъ, что хинонъ обладаетъ двумя кетонными функциями и имѣть двѣ двойныя связи. Его свойства согласуются съ этимъ предположеніемъ. Такъ, его кетонныя функции проявляются при дѣйствіи гидроксилamina при чемъ сначала образуется монооксимъ II, а потомъ діоксимъ хинона (III).

Присутствіе двойной связи виднѣ въ способности присоединения: хинонъ можетъ присоединять четыре атома брома. На основаніи вышесказаннаго хинонъ собственно говоря, вовсе не является производнымъ бензола, но представляетъ собой пара-икетонъ, дигидробензолъ (IV).

327 Замѣчательное хинонъ производное бензола получаютъ дегидрируя селенобензола въ щелочномъ раствѣ. Мы уже слѣдовало упомянуть, что при окисленіи кислоты $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ тѣло селенобензола при этомъ селени бензолъ превращается въ бензидинъ, который при окисленіи снова даетъ первоначальную кислоту. Дегидрирование бензола при окисленіи селенобензола даетъ $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ кетонъ, при этомъ въ этомъ случаѣ очевидно что образуются бензидинъ C_6H_4 и окислитель $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ при этомъ образуются C_6H_4 и H_2O .



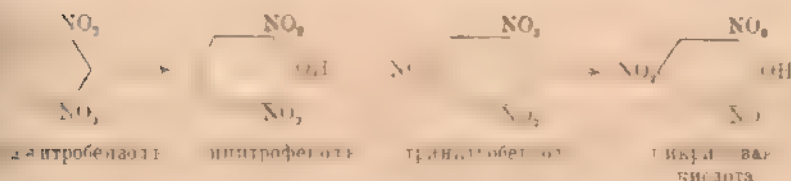
(ср.)

V. Полинитросоединенія.

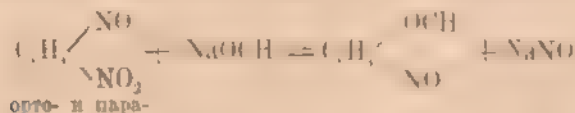
328. Нитрированиемъ бензола дымящимъ сернистымъ газомъ при повышенной температурѣ получаютъ метилдinitробензолъ, дитриазующийся въ безцвѣтные нитраты съ точкой плавленія 40° . Такъ какъ онъ можетъ быть взорванъ при помощи тремучей ртуть то онъ и при-

еще как взрывчатое вещество и т. д. Продукт его взаимодействия с фенолендиаминь служит для изготовления анилиновых пигментов. Вместе с метасоединением получается небольшое количество динитробензола тогда как количество парасоединения совпадает. При более сильном нитровании, именно при нагревании смеси бензола с смесью азотной и дымящейся (серной кислоты) до 140° получается симметричный тринитробензол (1, 3, 5).

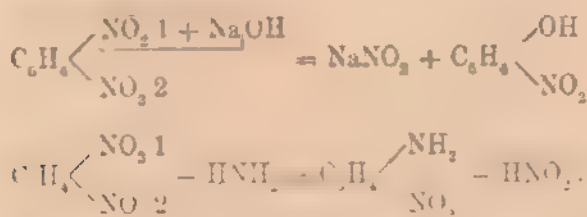
В многократно нитрованных бензолах водородные атомы в ядрах обладают значительно большей подвижностью в сравнении с нитробензолом, в котором она ничтожна. Напр. м-динитро-при окислении переходит в динитрофеноль, тринитробензол в триазинную кислоту или тринитрофеноль.



Что же касается нитрогруппы, то в орто- и паранитробензолах эти группы под действием нитрата или метаната натрия способны замещаться группами OH или соответственно ONH .



Удивительно то, что м-динитробензол этого объема не проявляет. Зато м-динитробензол при кипячении с раствором азота дает нитрофеноль, а при нагревании со спиртовым аммиаком нитранилин.

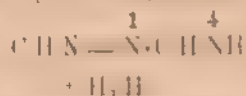


При этом азотная кислота, тринитро- или динитро-бензолы вступают в реакцию с азотом, образуя в растворе азотистую кислоту. В результате азотистая кислота под действием азотной кислоты распадается на азотную и азотную кислоты.

VI Многоатомные амидосоединения и их производные.

329 Они получают восстановлением нитроамидов или нитробензидинов. Последние производные получают таким образом легче всего метатезисом диаминов $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix}$ 1

Параамидин легко может быть получен из амидоазобензола (315) восстановлением его при помощи олова и соляной кислоты



который при этом дает амидин и *p*-бензидиамин.

Ортоамидин легко реагирует с 1:2-дикетонами, при чем получают хиноксалины:



Многоатомные амидосоединения сходны по своей легкой окисляемости с многоатомными фенолами. Многие из них окрашиваются на воздухе вследствие окисления.

Азопигменты.

330 Азопигменты многоатомных амидосоединений называются азопигментами и представляют дисарансовы краски. Они представляют собой азобензолы, водородные атомы которых замещены амидогруппами. Сюда относятся также и такие производные азобензола, в которых водороды замещены гидроксильными или сульфогруппами. В дальнейшем мы будем говорить и о них.

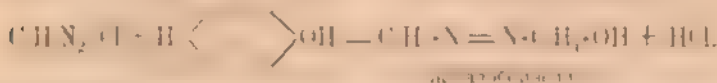
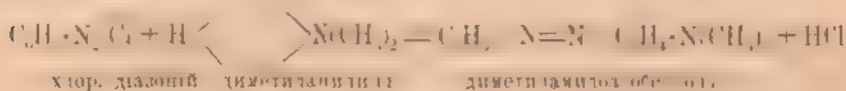
Не все окрашенные вещества способны окрашивать ткани, т. е. не все они способны давать с волокнами ткани окрашенные соединения, которых нельзя было бы удалить, простирая или мытьем водой или малом. Только те вещества, которые обладают свойством прочно соединяться с тканью, представляют собою пигменты. Поэтому нужно различать окрашенные соединения от пигментов. Так напр. азобензол окрашен в яркий желтокрасный цвет, но он все же не пигмент. Но если в него ввести группу атомов, которая сообщает соединению основной или кислотный характер, то получается пигмент, напр. амидоазобензол. Вспомогательное предположение, что красящая способность вообще зависит от двух факторов. При чем одним из условий является присутствие определенной группы атомов, которую он

называют хромофорами. Сюда относится группа $N=N$, нитрогруппа и др. Если кроме того и это является вторым фактором — такие вещества с хромофорной группой содержат еще группы NH_2 , SO_3H , $COOH$ или OH , а также хромофильные группы, то мы имеем пигменты. Примером такого пигмента является амидозобензол. Нитробензол имеет хромофорную нитрогруппу, но сам окрашен только в очень слабый желтый цвет, наоборот нитранилины — пигменты.

331. Во многих случаях для того чтобы окрасить шерсть или бумагу до тачино и есть их в растворе пигмента. Такие как индигот — краситель, растворяется в воде, но не может быть затем отделен от воды с помощью, то значит с теми группами какие то вещества. Поэтому допускать, что при этом образуется в некоторых частях животного или растительного волокна соединения кроме соли так как пигменты все да имеют основный или кислотный характер. Примером может служить розанилин.

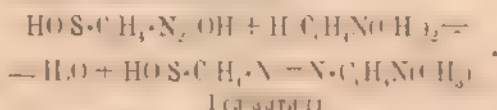
Напротив, в других случаях волокна при погружении в раствор пигмента не удерживают его на себе. Многие краски, которые мы употребляем на животных волокнах (шерсть) не удерживаются на волокнах растительных (хлопчатая бумага). Поэтому если нужно произвести окрашивание в таком случае то предназначенная краска (как) можно сначала програвировать (пропитать) волокна раствором, который дает при погружении соединения как с пигментом так и с волокном. Такие соединения называются закрепителями и их на волокнах называются протравками. Смысловое это соли слабых оснований или кислот напр. уксуснокислый алюминий или окиси железа, соединения олова затем таннины и т. д. Ткань погружается в раствор такой протравы и после того как она совершенно пропитается, высушивается (при высокой температуре высушивается). При этом вышеуказанные соли претерпевают гидролитическое разделение окисл металла (напр. $Al(OH)_3$) или оловянной кислоты фиксирует на волокнах и внутри его в чрезвычайно мелко раздробленном виде и пигмент соединяется с ним так называемый так же с тем фактором его окисления, которое не может быть уже удалено. Пигменты, соединяющиеся с протравками на волокнах называются красителями.

332. Азопигменты получают для пигментов хлористого азота на ароматический амин или феноль:



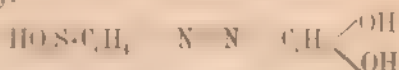
В первом случае получают основный, во втором — кислый краситель. Мы видели, что при окислении хлористого азота с ароматическим амином получается азобензол, который при нагревании с солями железа образует амидозобензол, амидозобензол соединяется с солями железа образует амидозобензол. При этом образованы амидозобензол, соединения железа, водорода амина или фенола в виде амидозобензола, амидозобензола, амидозобензола.

Геллантинит, диметиламидоазобензолсульфовая кислота, получается при смешивании водного раствора сульфокислоты фенилдiazония с солянокислой солью диметиламина:



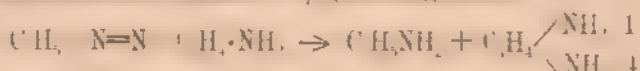
В качестве пигмента он почти не употребляется, но его натриевая соль употребляется в качестве индикатора при титровании: цвет раствора этой соли желтый и при подкислении приобретает красный оттенок. Называется эта соль *метиловым оранжем*.

Резорциновая желть представляет собою диоксиазобензолсульфовую кислоту:



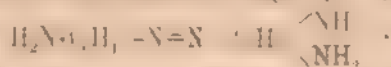
и получается из резорцина и сульфокислоты бензодiazония

Азопигменты при сильном восстановлении и обильном соляной кислотой разлагаются на амидосоединения. Так напр., амидоазобензол дает при этом восстановлении анилин и p-бензидиамин:



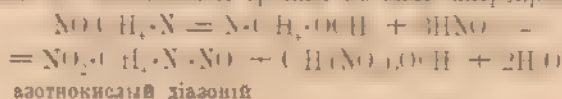
В этом восстановлении мы имеем одно из средств определять строение азопигмента, а следовательно и способ его получения.

Если бы мы захотели определить строение и способы получения черни Бисмарка, то при восстановлении слюбом и соляной кислотой мы получили бы разное количество молекул ди- и триамидобензола. Так как расщепление молекулы происходит по двойной связи азогруппы, то из этой реакции мы прежде всего вывели бы следующую формулу пигмента.



Из строения этого мы заключили бы далее, что пигмент получается дегидрированием одной амидогруппы в молекуле диамидобензола и действуем полученного диазосоединения на другую молекулу диамидобензола, как это дано уразуметь несколько ранее (примечание Бисмарковской черни).

При обработке кристаллической кислоты тогда удается приготовить полное разложение азопигментов и при том, как это может быть получено, служащее исходным материалом для образования в чистом виде и введенная в азопигменты группы в виде алкилпропандиловых



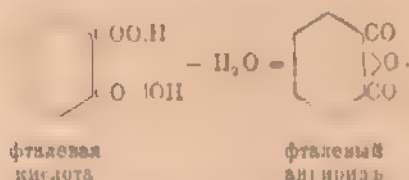
VII Многоосновные кислоты.

335 Наибольшее значение из многоосновных ароматических кислот имеют кислоты двuosновныя, онѣ носятъ названіе фталевыхъ кислотъ (производимое отъ слова *нафталинъ*, изъ котораго получается одна изъ нихъ). Теоретически возможны три изомера, но въ дѣйствительности. Какъ изъ всѣхъ многоосновныхъ кислотъ, изъ фталевыхъ кислотъ можно получить нейтральныя и кислыя эфиры и соли — а также амиды и амидокислоты. При перегонкѣ съ известью онѣ даютъ бензолъ.

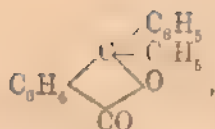
Фталевая кислота.

Ортодикарбоновая кислота бензола $\begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ носитъ названіе **фталевой кислоты**.

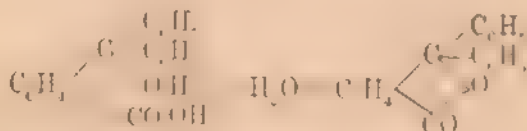
Ее получаютъ окисленіемъ такихъ ароматическихъ углеводородовъ, которые содержатъ два боковыхъ цѣпи въ ортоположеніи, или ихъ производныхъ съ группами замѣщенія въ боковыхъ цѣпяхъ. При этомъ замѣчательно то, что хромовая кислота не годится для такого окисленія, такъ какъ она цѣпкомъ „сжигаетъ“, т. е. окисляетъ въ CO_2 и H_2O такія ортосоединенія. Поэтому употребляютъ азотную кислоту или хлемеонъ. Технически фталевая кислота получается въ настоящее время для фабрикаціи нитро въ большихъ количествахъ окисленіемъ нафталина (**380**); для этого послѣдній нагреваютъ съ очень крѣпкой серной кислотой. Фталевая кислота представляетъ собой кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Ея точка плавленія не опредѣлена точно, такъ какъ при нагреваніи фталевая кислота легко теряетъ воду и переходитъ въ фталевый ангидридъ, въ окисляющійся въ формѣ прекрасныхъ длинныхъ нѣтъ.



336 Нужно было ожидать, что при дѣйствіи пятихъ ортосоед. фтороргановъ на бензолъ образованію хлорангидридовъ другихъ кислотъ, получится хлорангидридъ $\begin{array}{c} \text{COCl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$. Однако этого не происходитъ. Хлорангидридъ фталевой кислоты имѣетъ строеніе $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CCl}_2 \end{array}$, такъ какъ при дѣйствіи бензола на ортосоед. алюминія получается соединеніе строенія



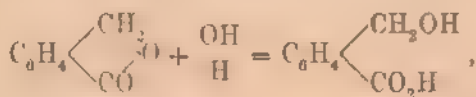
фталофенона, который может быть получен отщеплением воды из трифенилкарбинолкарбоновой кислоты.



трифенилкарбинолкарбоновая кислота

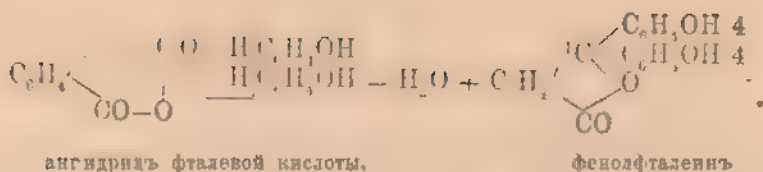
фталофенон

Затем в пользу данного строения хлорангидридов фталевой кислоты служит тот факт, что при восстановлении (напр., при помощи амальгамы натрия и воды или цинка и соляной кислоты) получается, путем замещения атома хлора водородом фталинд, строение которого выражается формулой $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$; это вещество не дает типичных реакций альдегидов, оно неспособно, напр., соединяться с кислотными сернисто-кислыми солями, при обработке раствором фдкаго натрия оно переходит в оксиметилбензойную кислоту



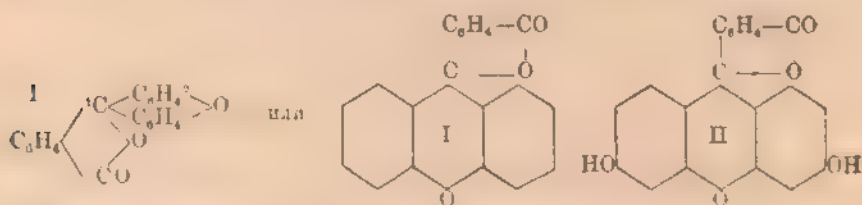
откуда следует, что фталид представляет собою тактон $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COH} \\ \diagdown \text{COH} \end{array}$, как этого можно было бы ожидать, если бы фталевый хлорангидрид имел формулу $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COCl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{array}$. Фталид получается также восстановлением ангидрида фталевой кислоты водородом, при чем никель служит катализатором.

337. Кислород одной карбонильной группы фталевато ангидрида может быть замещен еще и другим путем. При нагревании с фенолами и серной кислотой получают фталены:



Простейшим представителем фталенинов является фенолфталенин. Он представляет собой желтый порошок, который (соответственно его фенольной функции) растворяется в щелочных жидкостях с великоколебным красным цветом, он служит чувствительным индикатором при алкаиметрии. Для резорцинфталенина характерна великоколебная и сильная флуоресценция его щелочных растворов, благодаря которой он получил свое название флуоресценина. (Так как по этой флуоресценции можно открыть даже следы этого вещества, то образование его служит чувствительным реактивом, как на фталевый ангидрид (и на фталевую кислоту), так и на резорцин. Для этого нужно только резорцин и фталевый ангидрид нагреть вместе до 210° при чем серная кислота прибавляется в качестве водоотнимающего средства. Действием брома на флуоресценин получается тетрабромфлуоресценин $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4\text{K}_2$, известная под названием эозина великоколебная розовая краска. Структура фталенинов устанавливается по их превращению в производные трифенилметана.

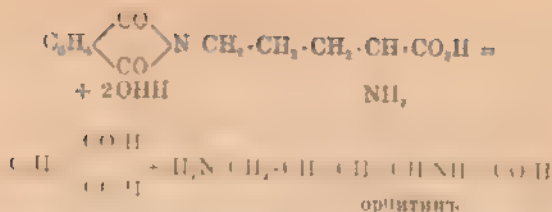
При получении фенолфталенина получается в качестве побочного продукта нерастворимое в жидких щелочах тело, которое по исследованиям Мейера имеет формулу:



в которой, значить оба фенольных остатка своими ортоположениями конденсировались с фталевым ангидридом. Это соединение, названное флуоранином,

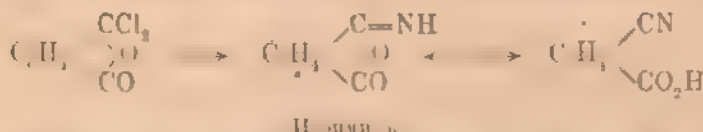
содержит группу атомов $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$, т.е. ядро пирона Р. Мейер показал,

что многие содержащие это ядро вещества флуоресцируют. Так флуоресценин, как он доказал, представляет собой дисцепроизводное флуорана (формула II) См. также п. 376.



339 Гассверф и Вассе-Горри нашли, что при действии аммиака на хлорангидрид фталевой кислоты получается о-дигидрофталевая кислота

с формулой $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Это образование можно объяснить при допущении промежуточного изоимида фталевой кислоты.



Хотя этот изоимид фталевой кислоты и не мог быть выделен сам, но действием первичных аминов на хлорангидрид фталевой кислоты удалось получить продукты его замещения.

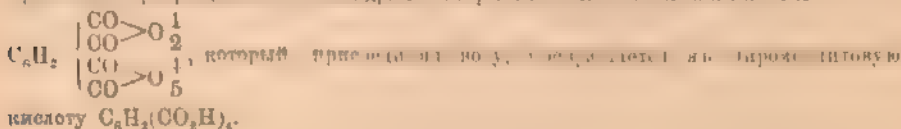
Изофталевая и терефталевая кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (1,3) и (1,4).

340. Изофталевая кислота получается окислением метакриловой кислоты, которая азотиста и плохо растворима в воде и может образовывать ангидриды.

Терефталевая кислота получается из терефталовой кислоты терпентина, который азотист и плохо растворим в воде. При окислении терефталовой кислоты в воде получается терефталевая кислота, которая плохо растворима в воде. И она не дает ангидриды.

Кислоты высшей основности.

341 Известны три тетра-, пента- и гексакарбиновые кислоты. Из них выделяется гексакарбиновая кислота, которая так же, как и оксаловая, в водном растворе существует в виде димера $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Метилат кальция представляет собой дикарбиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Mg})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ и образует квадратные кристаллы. Метилатная кислота получается окислением пентакарбиновой кислоты, которая плохо растворима в воде. При окислении пентакарбиновой кислоты в спирте и воде, при разбавлении она отщепляет две молекулы CO и две молекулы H_2O и при этом превращается в ангидрид гексакарбиновой кислоты.



Соединения съ неодинаковыми группами замѣщенія.

Комбинаціи съ сульфогруппой.

Галогенпроизводныя сульфокислотъ

342. Здѣсь слѣдуетъ упомянуть о серіи многоатомныхъ кислотъ, которыя при сплавлении съ йоднымъ катиономъ образуются въ количествѣ $C_6H_4<\frac{OH}{OH}>3$. Здѣсь мы имѣемъ о нихъ нѣсколько случаевъ, когда группа не вступаетъ въ многоатомную, которую она замѣняетъ. Далѣе мы упомянемъ еще нѣсколько случаевъ такого рода.

Фенолсульфоновые кислоты.

343. Орто- и парафенолсульфоновыя кислоты получаютъ раствореніемъ феноловъ въ концентрированной кислотѣ. Метакислота получается сплавленіемъ съ йоднымъ катиономъ бензойдисульфоновой кислоты. Ортокислота обладаетъ способностью легко переходить въ паракислоту. Фениль сульфидируется гораздо легче бензола, обѣ кислоты получаютъ уже при обыкновенной температурѣ изъ фенола и кислоты.

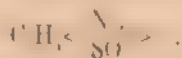
р-амидобензолсульфоновою кислота

344. получается нагреваніемъ анилина съ тиамидомъ въ горячей кислотѣ; она (кальція изомеры) плохо растворима въ холодной водѣ. Основные свойства анилина сильно ослабляются вступленіемъ въ ядро сульфогруппы, такъ какъ это амидосоединение не можетъ уже давать съ кислотами солей. Напротивъ, сульфогруппа образуетъ соли съ основаниями. Сульфаниловая кислота, вѣроятно, представляетъ собой внутреннюю соль



При сплавлении съ йоднымъ катиономъ, противъ ожиданія получается не амидокислота, а анилинъ. Охисленіемъ хромовой кислотой она переводится въ хинонъ.

При вливанія смѣси водныхъ растворовъ сульфаниловойкислота натрія въ разбавленную серую кислоту выделяется р-сульфанилога фениламина въ видѣ трудно растворимой въ водѣ внутренней соли.

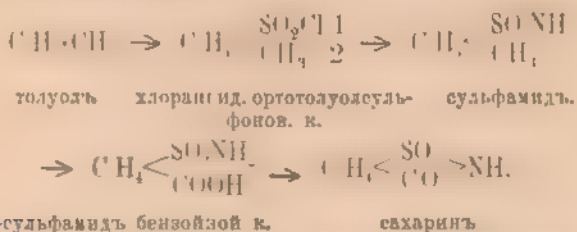


Это соединеніе имѣетъ большое значеніе для приготавленія азониговъ; см. геліантинъ (**334**).

Сульфобензойныя кислоты.

345 Имидъ ортосульфобензойной кислоты $C_6H_4<\frac{SO_2}{CO}>NH$, извѣстный подъ именемъ сахараина, вѣдѣтвое своего чрезвычайно сладкаго

вкуса употребляется иногда, как суррогат тростникового сахара: он совершенно непитателен, но въ 500 разъ слаще постыднаго. Такъ какъ при непосредственномъ сульфурированіи бензойной кислоты получается почти исключительно метасульфобензойная кислота, то этотъ путь неудобенъ для получения сахарина. Поэтому переходятъ къ толуолу, который при обработкѣ хлоросульфоновой кислотой SO_2Cl_2 даетъ смесь галондо- и гидридовъ пара (главнымъ образомъ) и ортосульфоновыхъ кислотъ. Изъ этого галондоангида ортосульфамидъ получается сульфамидъ, метильная группа котораго окисляется затѣмъ хлоромъ въ карбоксильную. При нагреваніи этотъ продуктъ окисления очень легко отдаетъ 1 молъ воды и переходитъ въ сахаринъ:



Сахаринъ представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ, труднорастворимый въ холодной водѣ и только растворимый въ спиртѣ и эфирѣ. Присоединеніемъ молекулы воды онъ переходитъ въ не имѣющій сладкаго вкуса о-сульфамидъ бензойной кислоты. Въ Германіи фабрикація сахарина находится подъ государственнымъ контролемъ и употребленіе его разрѣшается только по рецептамъ врачей.

Комбинаціи съ галоидами.

Галондофенолы.

346. Прямыхъ хлорированіемъ фенола получаютъ о- и р-хлорфенолы, которые получаютъ изъ галондонитробензоловъ заместоителемъ и послѣдующимъ щелочнымъ прованіемъ. Они обладаютъ рѣзкимъ запахомъ. При сплавленіи съ щелочью кали ихъ галондъ можетъ быть замѣщенъ гидроксильной группой, при чемъ однако не всегда получаютъ соответствующія гидроксильныя соединенія. Кислотный характеръ феноловъ при вступленіи галоида еще замѣтно усиливается, напр., трихлорфенолъ вытѣсняетъ угольную кислоту изъ угольныхъ солей. Мы видѣли (284), что присутствіе гидроксильнаго ядра въ бензольномъ ядрѣ значительно облегчаетъ замѣщеніе атомовъ водорода галоидами. Между прочимъ іодъ можетъ вступать въ реакціи замѣщенія только тогда, когда въ растворѣ находится окислитель для окисленія образующейся іодоводородной кислоты, такъ какъ послѣдняя можетъ снова отнимать атомъ іода изъ іодфенола.

Галогидобензойныя кислоты.

347. При непосредственном хлорировании бензойной кислоты получают метасоединение. Последнее может быть получено также азотированием соответствующих амидосоединений, очень удобный путь для получения галогидобензойных кислот. Действие PCl_5 на оксibenзойныя кислоты не приводит къ хорошим результатам. Наряду- или бромбензойныя кислоты получают в большей частью окислением соответствующих галогидонитроbenзойных телуола.

Какъ и следовало ожидать, кислотныя свойства бензойной кислоты усиливается введением галогена, что доказываются постоянными (константы) диссоциации K . K для бензойной кислоты равна 0.006, для о-хлорбензойной — 0.142, в-хлорбензойной — 0.0155 и р-хлорбензойной — 0.0043. Отсюда видно, что атомъ хлора, находящийся въ орто-положении, оказываетъ наибольшее влияние, параатомъ хлора — наименьшее, тогда какъ величина K метакислоты лежитъ между обѣими другими (для о- и р-кислоты).

(1) комбинация съ сульфогруппой см. п. **342**.

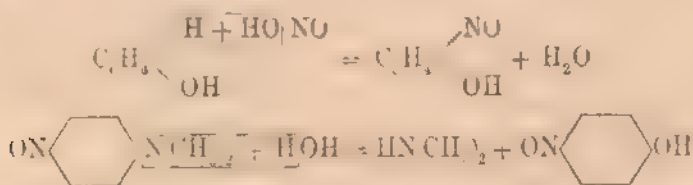
Комбинаціи съ гидроксилью.

Нитрозофеноль.

348. Это соединеніе реагируетъ въ некоторыхъ случаяхъ такъ, какъ будто бы оно имѣетъ строеніе $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix}$, тогда какъ способъ его образованія изъ хинона и гидроксильямина указываетъ на строеніе $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \text{OH}$.

Онъ получается также при дѣйствіи азотистой кислоты на феноль и тѣмъ же какъ на нитродиметиланилинъ.

Нитрозофеноль (хининоксимъ) аналогично другимъ оксимамъ образуетъ соли съ основаніями.



Онъ представляетъ собой безцвѣтныя иглы, быстро бурлящія на воздухѣ, при окисленіи и восстановленіи реагируетъ, какъ нитрозофеноль, давая при этомъ соответственно нитрофеноль и амидофеноль.

Нитрофенолы.

349. Большая легкость, с которой выступают в реакции замещения атомы водорода бензольного ядра фенолов в сравнении с соответствующими водородными атомами бензола, проявляется и по отношению к азотной кислоте. Тогда как бензол нитруется только при действии концентрированной азотной кислоты, *о*- и *р*-нитрофенолы получают при обработке фенола разбавленной азотной кислотой на холоду. Оба изомера разделяются перегонкой в струе водяного пара, так как при этом перегоняются только орто-соединения. *м*-нитрофенол может быть получен из *м*-нитранилина переходя через диазосоединения. Из *о*- и *р*-нитранилинов, действуя только кали можно прямо получить нитрофенол из *м*-нитранилина фенол не получается.



Из этих реакций снова видно, что подвижность групп замещения в бензоле сильно увеличивается в присутствии нескольких групп по сравнению с одноприводными. В нитрофенолах кислотный характер фенола усилен, все они разлагают углекислые соли. *О* нитрофенол см. п. 328.

350. Известный нам нитрофенолом является пикриновая кислота, тринитрофенол 1, 2, 4, 6:

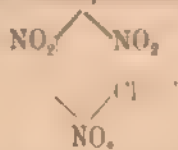


Она получается из различных веществ как шелк, кожа, шерсть, смолы, антрац, индиго и т. д. при действии концентрированной азотной кислоты. Для ее приготовления фенол растворяют в крепкой серной кислоте и вносят этот раствор осторожно, маленькими порциями в крепкую азотную кислоту (уд. вѣс. 1,4). По окончании реакции смесь нагревается еще некоторое время на водяной бане. По охлаждении выкристалливывается пикриновая кислота. Она не поддается дальнейшему нитрованию, т. е. представляет собою конечный продукт действия азотной кислоты на фенол. Этим же объясняется только что упомянутое образование ее из очень различных веществ.

Чистая пикриновая кислота в твердом состоянии имеет очень слабый желтоватый цвет, тогда как ее водные растворы обладают

яркимъ желтымъ цвѣтомъ. Такъ какъ она какъ сильная кислота сильно ионизируетъ въ водѣ, то эта желтая окраска принадлежитъ аниону. Пикриновая кислота плохо растворяется въ холодной водѣ и не перегоняется съ водянымъ паромъ. Она плавится при 122° и взрываетъ при быстромъ нагревании.

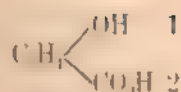
На основании слѣдующихъ реакций пикриновую кислоту можно сравнить съ карбоновой. РСН₃ замѣняетъ гидроксильную группу хлоромъ, получается тринитрохлорбензолъ (хлористый пикрилин)



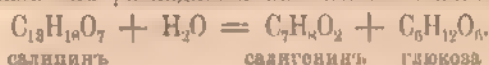
который обладаетъ свойствами кислотнаго хлоранидрида, такъ напр., горячей водой онъ разлагается на соляную и пикриновую кислоты и съ аммиакомъ даетъ амидъ пикриновой кислоты (пикрамидъ) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 2, 4, 6 \cdot \text{NH}_2$. Изъ серебряной соли пикриновой кислоты (пикрата серебра) и йодистаго метила получается метитовый эфиръ, обладающій свойствами сложнаго эфира при кипяченіи съ ерными щелочами онъ обмыливается, а аммиакомъ превращается въ пикрамидъ. Эти факты показываютъ ясно, какъ увеличивается подвижность четвертой группы присутствіемъ трехъ нитрогруппъ.

Пикриновая кислота образуетъ хорошо кристаллизующіяся соли желтаго или краснаго цвѣта, обладающія взрывчатыми свойствами. Какъ-нибудь соль трудно растворима въ водѣ и также, какъ аммониты, сильно взрываетъ при ударѣ. Сама кислота при этихъ условіяхъ не взрываетъ. Если принимать долгое время неопытными дозами съ какаевою солью, то она вызываетъ желтое окрашиваніе соединительной оболочки глаза и всѣхъ тканей.

Пикриновая кислота образуетъ молекулярныя соединенія съ малыми ароматическими веществами такъ напр., съ нафталиномъ, она даетъ глыбо состава $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ эти соединения хорошо кристаллизуются и легко могутъ прилагаться съ богами, а вообще для отысканія извѣдородовъ другъ отъ друга или для ихъ опредѣленія въ простѣхъ точкахъ плавленія получаютъ сложныя соединенія. Пикрилинъ можетъ быть отъ нихъ отдѣленъ при помощи аммиака. Пикриновое соединеніе обладаетъ въ высшей степени взрывчатымъ характеромъ, оно кидается въ воздухъ при малѣйшемъ встряхиваніи. Реакціонное вещество служитъ для пыльных какъ факторъ разсѣянія пыли въ воздухѣ. Неудача является при этомъ соединеніе состоитъ изъ нѣсколькихъ атомовъ азота.



Она получила свое название вследствие того, что содержится в салицинь, глюкоидъ, содержащемся в дубѣ и листьяхъ нвы. При гидролизѣ онъ распадается на салицининъ и глюкозу.



Салигонинъ представляетъ собою спиртъ, соответствующій салициловой кислотѣ, въ которую онъ можетъ быть превращенъ окислениемъ.



Салициловая кислота находится въ видѣ метилового эфира въ эфирномъ маслѣ (*Gaultheria procumbens* изъ которой кислота добывается для терапевтическихъ цѣлей еще и теперь). Ею можно получить сдвѣднемъ о-крезола съ вѣднымъ кали и перекисью свинца въ качествѣ окислителя.



Однако технически ее получаютъ другимъ способомъ. Къ 110 гр. чистейшему Нитрату, именно нагрѣваемъ фенолята натрия съ углекислотой въ закрытомъ сосудѣ до 130°.

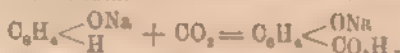
Если фенолята натрия подвергнуть дѣйствію тока воды при обыкновенной температурѣ и подъ давлениемъ около 1 атм. ф-та, то образуется натриевая соль 4-гидроксибензойной кислоты:



Этому же соединенію присуща слабая кислотность, поэтому въ присутствіи избытка углекислоты и воды она превращается въ натриевую соль 4-гидроксибензойной кислоты. При этомъ разлагается натриевая соль 4-гидроксибензойной кислоты, образуя натриевую соль 4-гидроксибензойной кислоты.

Въ присутствіи гашеной извести образуется натриевая соль 4-гидроксибензойной кислоты.

Натриевая соль 4-гидроксибензойной кислоты (NaOOC-C₆H₄-ONa) въ присутствіи гашеной извести образуетъ натриевую соль 4-гидроксибензойной кислоты.



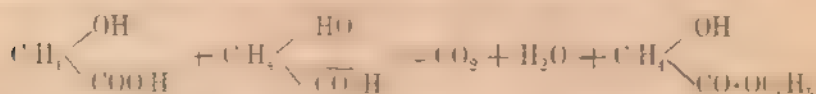
Изъ этого продукта, въ реакціи, получается натриевая соль 4-гидроксибензойной кислоты. При обработкѣ кислотами онъ даетъ салициловую кислоту.

Салициловая кислота представляет собою кристаллически, трудно-растворимы в холодной воде порошок съ точкой плавления 159° . При осторожном нагревании она возгоняется, а при быстромъ расщепляется на фенолы и углекислоту. Броения вода вызываетъ осадокъ состави $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{OBr}$. Хорошее желтое вещество въ спиртовомъ растворе фенелетовое окрашивается отъ щелочи фенола, который въ спиртовомъ растворе не окрашивается хлорнымъ железомъ въ фиолетовый цветъ. Если растворъ салициловой кислоты соединить съ известковой водой, то выпадаетъ

основная кальциевая соль $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. Съ такъ какъ и ароматичны окислительныя кислоты не даютъ такого осадка, то щелъ мы имеемъ средство отдѣлать отъ нихъ салициловую кислоту.

Салициловая кислота препятствуетъ броженію и гніенію и въ медицинскомъ примѣняется для консервирования пищевыхъ веществъ, нитратовъ (шпирт) и т. д. Однако она не совсемъ безвредна. Ея натриевая соль такъ же, какъ ея ацетильное производное $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$, известное подъ названіемъ аспиринъ, примѣняется въ терапіи, какъ внутреннее средство.

При нагревании до 220° она отщепляетъ углекислоту и воду и переходитъ въ фениловый эфиръ салициловой кислоты

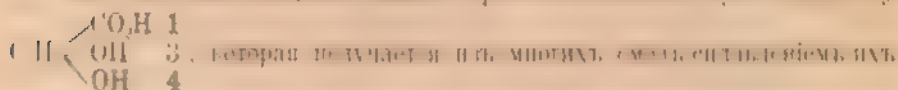


Постѣнный подъ названіемъ салицилъ примѣняется въ терапіи при ревматизмѣ, суставной, неврастени и проч.

Медикаментозная салициловая кислота не даетъ окрашивающаго хлороформнаго жетлаго масла, которое баритомъ или баритрастворомъ

Діоксенкислоты.

353 Изъ нихъ слѣдуетъ назвать протокатехиновую кислоту



съ 1-имъ класъ. Синтетически ее получаютъ нагреваніемъ пирокатехина съ углекислымъ аммоніемъ. Эта реакция представляетъ собою замѣнительныя примѣры реакціи безводнаго карбоксилу въ ядро. Въ водѣ эта кислота растворяема легко она въстановляетъ аммоніачный растворъ серебра, но не воздѣлывается, щелочною раствору мѣди окиселъ, характерную реакцию на протокатехиновую кислоту даетъ хлорное желтое именно при этомъ получается желтое окрашиваніе, которое при крахиваніи увеличивается

раствора соли приобретает голубой оттенок и лакмус переходит в красный цветъ.

Гроекислоты

354. Наиболее кислотой этого рода является галловая кислота



гии и въ красномъ коженинѣ. Обыкновенно ее получаютъ изъ танина кипячениемъ послѣдняго съ разбавленными кислотами. Она кристаллизуется въ тонкихъ иголахъ, легко растворима въ кипящей водѣ, при нагревании теряетъ CO_2 и переходитъ въ пирогаллолъ (324), восстанавливаетъ соли золота и серебра, выделяя свободный металлъ и даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ черно-голубой осадокъ. Какъ и пирогаллолъ, она окрашивается на воздухѣ въ бурый цветъ.

Галловая кислота ужасно дѣйствуетъ на кожу. Растворенная въ водѣ галловая кислота смѣшивается съ растворомъ желѣзнаго купороса, который содержитъ свободный сернистый кислотъ. Тогда получается осадокъ, а въ отсутствіи сернистой кислоты довольно бытро окисляется и окиселъ не даетъ съ галловой кислотой черной голубой осадокъ, то окиселъ въ присутствіи небольшого количества сернистой кислоты идетъ чрезвычайно медленно. Однако когда растворъ перенесенъ на бумагу, то свободная кислота окисляется въ содержащихся въ галловомъ желѣзномъ купоросѣ металлахъ. Поэтому, окиселъ болѣе не задерживается и быстро вымывается при занесеніи чернилы на бумагу. Въ дѣйствіе этого явленія при вымываніи дѣлается при черчении тогда какъ смѣсь растворовъ желѣзнаго купороса и галловой кислоты окрасится только въ слабый бурый цветъ, такъ какъ въ нее кажется не такъ сильная. Чтобы устранить этотъ недостатокъ, при добавляя немного индиго кармина такъ, что чернила при вымываніи голубыми, но при вымываніи въ дѣйствіе галловой кислоты становятся черными.

355. Слабѣйшей кислотой развѣшенныхъ дубильныхъ веществъ для дубильныхъ кислотъ широко распространены въ растительномъ царствѣ. Вообще, подъ дубильными веществами подразумѣваютъ соединения, слабо растворимы въ водѣ, имѣющія слабые вкусъ, дающія съ хлорнымъ желѣзомъ темно-голубые или желѣзчатые окрашивающіе продукты дающія животную шкуру въ кожу и осаждающія белки. Некоторые дубильныхъ веществъ сполна дѣйствуютъ галловой кислоты.

Различаютъ много родоу дубильныхъ веществъ, которые имѣютъ одинаковыя свойства, но по своему составу отъ различія отъ танина. Дѣлованіе ихъ производится отъ растеній въ которыхъ они содержатся такъ, напр., изъ коры кино, катеху, мурчии, кофе, дубо-лино-дубильныхъ кислоты и пр.

Таннины с H_2O взаимодействуют в дубильных веществах при взаимодействии с разбавленными растворами они почти полностью превращаются в галловую кислоту. При перегонке с диоксидом азота получается пентаметанол. Они содержат 6 гидроксильных групп, потому что может давать шестиметиловый эфир и шестидесятичное производное. Таннины оптически активны и его молекула по-видимому имеет очень сложный состав.

Лесные вредные животные из чернотелых, бронзовых, бобровых, изданных из листьев и ветвей, дуба, воров (воров), вельд-
стве (воров) и вельд, воров (воров), вельд, вельд, вельд (воров)

Особенно богаты гнильцом, турецкие червивые орешки из них. Можно добыть и из гнилого изюма, но он обделен вкусом.

Тяжелить способность животных извлекать из молока больше жира и белков. Избирательно кормить животных. При недостатке кормов в зимний период использовать концентраты. При недостатке кормов в зимний период использовать концентраты. При недостатке кормов в зимний период использовать концентраты.

Танинъ представляет собою бѣлый (иногда слегка желтоватый) аморфный порошокъ, хорошо растворимый въ водѣ, плохо въ спирту и совершенно нерастворимый въ эфирѣ. Онъ образуетъ соли съ двумя эквивалентами металловъ и осаждаетъ многие алкалоиды изъ ихъ водныхъ растворовъ, напр., стрихнинъ и хининъ.

356. Дубильная кислота в медицине называется *acum tanicum*. В коже дубильное производство и употребляет и превращен. животн.х. сахара в кожу. При удалении животного сахара получается дубильным веществами. Вещество этой обработки она делает и обжиг и в коже и в шкуре в сырости, тогда как необработанная шкура при влажном дает и твердой и рога обработки, а в дубильном состоянии в коже и шкуре.

[illegible]

каждому из них — и относятся химические свойства к таким веществам. Первое мнение имѣетъ больше сторонниковъ.

Кислоты съ гидроксильномъ или карбоксильномъ въ боковыхъ цѣпяхъ.

357. Здѣсь мыслимы три различныхъ комбинаціи: 1) OH въ боковой цѣпи, COOH въ ядрѣ, 2) COOH въ боковой цѣпи, OH — въ ядрѣ, 3) OH и COOH оба въ боковой цѣпи. Представителями этихъ трехъ родовъ кислотъ являются:

1) Орто-метилсалоциловая кислота $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ 1) упомянутая уже при описаніи фталата (375) получается изъ нея отщепленіемъ воды, эту кислоту получаютъ кипячениемъ хлористаго оксидизалата $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ водой и азотнокислымъ свинцомъ.

2) p-оксибензилпропионовая кислота $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, которая вслѣдствіе своего родства съ тирозиномъ (точка плавленія 255) имѣетъ нѣкоторое значение. Последний содержится въ старомъ сырѣ, въ большой печени, панкреатической желѣзѣ (поджелудочной) и т. д. Затѣмъ онъ получается изъ бѣлка, рога, волосъ и т. д. кипяченіемъ съ соляной и серной кислотами. Формула тирозина: $C_9H_9O_3N$, а его структура $\text{HOC}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ (OH слѣдовательно, онъ представляетъ собою

соответствующую p-оксибензилпропионовой кислотѣ α -амидокислоту. Какъ таковая, тирозинъ даетъ соли, какъ съ основаниями, такъ и съ кислотами.

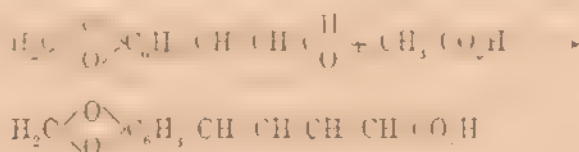
Орто-оксикоричная кислота $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ существуетъ въ двухъ формахъ, какъ кумаровая и кумариновая кислоты, которыя легко могутъ переходить другъ въ друга. Сама кумариновая кислота неизвѣстна въ свободномъ состояніи, неизвѣстны только ея соли. При выдѣленіи ея изъ послѣднихъ она сейчасъ же теряетъ молекулу воды и превращается въ кумаринъ, пахучее вещество, ясенинъ (Aspergilla odorata). Напротивъ, кумаровая кислота не имѣетъ соответствующаго ей ангидрида. Если отъ нея отнять воду то получается кумаринъ, который при обработкѣ такими щелочами даетъ соли кумариновой кислоты. Такъ какъ это сильно напоминаетъ намъ взаимоотношеніе малеиновой и фумаровой кислотъ (170), то мы должны допустить, что причиной этихъ явленій и здѣсь является стереоизомерія поэтому можно обѣ кислоты выразить формулами:

37° кипит при 263 и обладает запахом, похожим на запах гетерона.

При конденсации пипериналя с уксусным альдегидом в присутствии избытка натрия получается пипериналь-ацетонинъ



который с избытком при действии уксуснокислого натрия и ангидрида уксусной кислоты по реакции Перкина переходит в пипериновую кислоту:



Пипериновая кислота.

Оксальдегиды.

359. Ароматические оксальдегиды получают при помощи общей открытой Гаттерманомъ синтетической реакции, она состоит в одновременномъ действии безводной салициловой кислоты и хлористого водорода на эфирный раствор фенола. В большинстве случаев целесообразно прибавить небольшое количество лимка в качестве конденсационного средства. При этомъ получается какъ промежуточный продукт, солянокислая соль имида



которая в некоторых случаях и может быть выделена. Греть в воде превращает имидъ въ оксальдегидъ и аммиакъ:

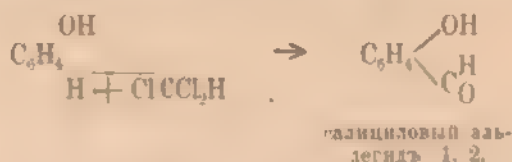


Такимъ образомъ изъ фенола получается параоксибензойный альдегидъ.

Салициловый альдегидъ $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \text{C} \text{O} \end{array}$ содержится в листьяхъ

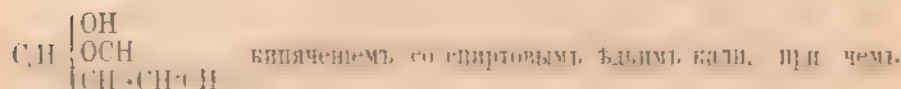
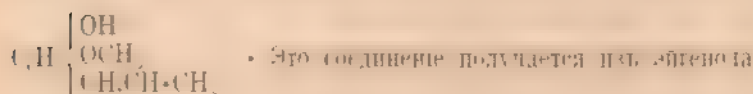
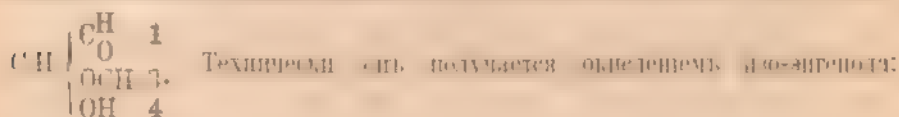
часть некоторыхъ родовъ тагови. Искусственно его можно получить по другой реакции, вообще применимой для получения ароматическихъ ок-

сальдегидов, а именно действием хлороформа и фуккаго кати на фенолы. По имени открывшего эту реакцию Реймера она названа синтезом Реймера:



Оно оказывает реакцию окисления, окрашивая кобу в темножелтый цвет.

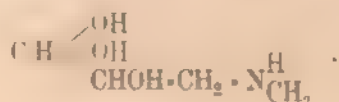
Из соединений этого класса относится и ванилин, он представляет собою метиловый эфир протокатехинового альдегида:



происходит передвижение двойной связи и образование эгенола — главная составная часть гвоздичного масла.

О комбинациях гидроксиз с сульфогруппой см. п. 343 с таблицами п. 346.

Важный естественный продукт, о котором нужно здесь упомянуть, представляет собою адреналин $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ он получается из надпочечников, желез лошади и других животных и уже в очень разбавленных растворах производит сильное кровоостанавливающее действие, почему и находят широкое применение в медицине. При окислении он дает протокатехиновую кислоту и при перетопке с азотным переломом — метиламин. Его можно перевести в триаминное бензол. Благодаря этим свойствам его можно рассматривать, как триаминный бензол:



Комбинации съ нитро- и амидогруппами

Нитранилины.

360 Соединения, содержащая одновременно нитро- и амидогруппы, могут быть получены различными способами. Одним из них является стриптизм аммонием. Другим способом их получения является нитрирование алинов. Но если действовать азотной кислотой на это основание, получается совершенно другим образом соединение. Для того чтобы получить нитранилин стриптизмом аммонием, нужно взять амидоуглерод, который не содержит азота. Этого достигают, если взять, что для азота, производя азотистые соединения и нитрируют последним. Вискоза, основанная на азотной кислоте, в присутствии большого количества серной кислоты оказывается действительным производным, то получается глицерин, образующий равновесие при взаимодействии серной кислоты с азотом, и азотсодержащие и, следовательно, большее количество о-нитранилина.

В этих соединениях состояние характерно, а именно, слабее, чем в соли разлагаются уже водой.

Орто-, мета- и паранитранилины $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ представляют собою желтые кристаллические тела, легко растворимы в спирте. Точки плавления 71, 114° и 147°.

Нитробензойные кислоты.

Из нитробензола нитробензойная кислота получается главным образом методом окисления, вступая с серой и очень небольшое количество паразитов. Ортобензойная кислота вступает в реакцию с окислительными нитро-группами. Характеризуется, что реакция слабая, в основном.

При взаимодействии с нитрогруппами константа диссоциации K в сравнении с K бензойной кислоты сильно возрастает. Имена, для последующих $K = 0.006$, для о-нитробензойной ≈ 0.016 , для м-кислоты ≈ 0.045 и для р-кислоты ≈ 0.030 . Точки плавления 148, 141 и 241°.

Амидобензойные кислоты.

Из бензола можно получить ортобензойную амидоуглеродную кислоту. Она обладает ясно выраженным характером амидоуглеродной кислоты и образует соли с кислотами, так же, как и амидоуглеродная. Амидоуглеродная кислота обладает слабым красным и слабым азотистым свойствами. Ее можно получить по способу Гутвицера с помощью стриптизма бромом.

2) Абсолютное определение положения. При этом способе не приходится затрачивать других соединений известной структуры.

Общий принцип этого рода определен и выставлен Кернером для того, чтобы определить, представляет ли данное двузамкнутое соединение орто-мета или пара-соединение, определить число соответствующих ему трехзамкнутых производных.

Введем третью группу Y во ортосоединение C_6H_4X (сравно, одинаковы ли Y и X или нет), могут быть получены *два* изомера, именно:



При X и Y одинаковы и введение третьей группы дает возможность образования *трех* изомеров:



Напоминая, что парасоединениям можно поставить только *два* трехзамкнутое производное:

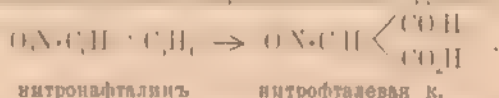


Парада с этими общими методами существуют еще и различные специальные. Некоторые из них могут быть здесь упомянуты. Мы увидим, что заключены введевшиеся из них, в основном и являются выводами, сделанными на основании метода Кернера.

1. Абсолютное определение положения групп в ортосоединениях.

362 Для орторта по методу Кернера была определена структура одного из дибромбензоатов, плавящегося при $+56^\circ$, который дает два изомерных нитродибромбензоата также одного же действия, плавящегося при 28° и кипящего при 142° в пр. тель. Из этого бензоата при окислении получалась фталевая кислота (строение которой тем са-

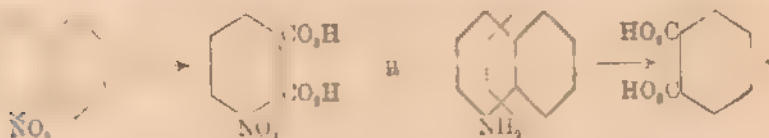
мимъ было показано, строение ея было установлено совершенно другимъ путемъ, а именно окислениемъ нафталина. Этотъ углеводородъ $C_{10}H_8$ даетъ при окислении фталевую кислоту. Отсюда можно вывести, что строение ея выражается формулою $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C_4H_4$, т. е., что группа атомовъ C_6H_4 связана въ двухъ мѣстахъ съ бензольнымъ ядромъ. При обработкѣ нафталина азотной кислотой получается нитронафталинъ, который при окисленіи переходитъ въ нитрофталевою кислоту. Следовательно, группа атомовъ C_6H_4 соединяется съ двумя карбоксильными группами:



Если же мы подвергнемъ окисленію амидосоединеіе (нафталинъ), полученное при восстановленіи азота нитросоединеіемъ, то получится фталевая кислота. На основаніи этого приходимъ къ заключенію, что группа атомовъ C_6H_4 съ двумя углеводородными атомами бензольнаго ядра образуетъ второе бензольное ядро, такъ что формула нафталина выражается:



При этомъ окисленіи нитро- и амидонафталина выражаются слѣдующими схемами:



Отсюда видно, что фталевая кислота является ортосоединеіемъ, потому что, если бы мы допустили для нея метасоединеіе, то формула

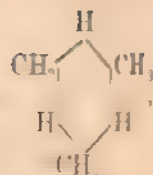


нафталина выражалась бы: , что сейчасъ же повело бы къ про-

тиворѣчію, такъ какъ въ такомъ случаѣ не могъ бы получиться бензольный дериватъ изъ *обиходныхъ* соединеіемъ нитро- и амидонафталина при ихъ окисленіи.

2. Абсолютное опредѣленіе мѣста группъ въ метасоединеіяхъ.

363. Маденибургъ слѣдующимъ образомъ доказалъ, что мезитилеи представляютъ собой симметричный триметилбензолъ:



Если это соединение действительно имеет строение:

то три водородных атома, связанных непосредственно съ бензольнымъ ядромъ, равнодѣльны. Если намъ удастся это доказать, то тѣмъ самымъ мы установимъ структуру мезитилена.

Такимъ образомъ, если мы имеемъ водородный атомъ, следующий за метильной группой, то онъ долженъ находиться въ метрической формулѣ углеводорода



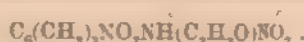
и динитропропановое



Въ нитропропанѣ, какъ мы знаемъ, атомъ азота въ нитрогруппѣ аммоногидратъ въ пропанѣ находится въ метрической формулѣ (приведенно выше) пусть выражается:



Нитропропанъ снова нитрируется, причемъ должно получиться

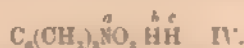


Изъ него безвѣдн, аммоногидратъ азота $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ можно считать, сохранивъ и нитрогруппу, нитрированнымъ и т. д. Изъ этого получится аммоногидратъ $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2\text{NHNO}_2$, который тождественъ соединенію, названному производнымъ, нитропропанъ, которое стояло въ началѣ пути. Отсюда слѣдуетъ:



Далѣе, если мы докажемъ, что $\text{H}_2 = \text{H}_2$, то мы имеемъ, что нитропропанъ находится въ метрической формулѣ III.

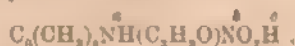
При томъ же реакціи нитрирования аммоногидратъ $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ нитрируется, при чемъ получается:



При нитрировании и аммоногидратъ то соединеніе переходитъ въ аммоногидратъ



Последній при нитрировании даетъ:



при чемъ H слѣдуетъ считать въ метрической формулѣ, такъ какъ метильный атомъ азота находится въ метрической формулѣ.

Если изъ послѣдняго соединенія мы выведемъ аммоногидратъ, то получимъ аммоногидратъ, тождественный соединенію IV, слѣдовательно $\text{H}_2 = \text{H}_2$, что мы и должны считать доказаннымъ.

На основаніи установленной такимъ образомъ структуры мезитилена

можно по методу 1 (361) вывести формулы строения многих других соединений

Напр. метилитен, при частичном окислении дает метилитен-ную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, из которой при перегонке с известью

получается бензол, который необходимо доказать, быть метилодом. При окислении этого бензола была получена изоброуная кислота. Следовательно последняя устанавливается метанолеженье карбоксила на грани. Эти определенные положения групп были установлены по методу Кернера, именно Н. Геттингер удалось получить три измерных нитробензола, в которых положения групп C_6H_5 те же самые, как и в бензоле, полученном из метилитеной кислоты, и тем самым это тем снова характеризуем как метасоединение.

Из метаноброуновой, в которой и сложное группы замещения было определено независимо, следует упомянуть еще изоброу при 220 и бромбензол. Для этого вкратце Кернер доказал, что ему соответствуют три измерных нитробензола и три измерных трибромбензола. Наконец следует заметить, что плавящийся при 62 фенилендиамин может быть и вовсе из трех различных диамидобензойных кислот отщеплением CO_2 , чем доказывается, что он представляет собою метасоединение.

3 Абсолютное определение положения групп в парасоединениях.

364 Для определения структуры отдельных членов парарады методом Кернера имеет большое значение. Из кислоты капающего при 138 и плавящегося при +13 может быть только один нитробензол — фенилендиамин, плавящийся при 140 может быть получен отщеплением CO_2 только из одной диамидобензойной кислоты.

И эти строгие положения могут быть подтверждены другим путем, напр. для пара-оксидбензойной кислоты строение ее может быть доказано и классическим способом. Она получается из бромбензойной кислоты. Последняя получается из бромбензола, который, в свою очередь, может быть переведен в бензол при окислении. Кислота получается перефторацией бензола (фторбензол), в ортобензойной кислоте мы имеем очень широкое основание для дальнейшего определения положения групп.

Доказательство может быть произведено следующим образом: при нитровании бромбензойной кислоты, которая получается прямым бромированием бензойной кислоты, получаются два измерных нитробромбензойных кислоты. Последние при восстановлении и одновременном замещении атома брома переходят в одну и ту же амидобензойную, ам-

триазоловую кислоту, которая может быть переведена диазотриазоловую в салициловую кислоту. Не только что приведенных фактов, выяснилось, что интрадублина въ обонихъ изомерахъ расположена симметрично по отношению къ карбоксилу, т. е. связана съ 2 или 6, и съ 3 или 5, если карбоксильная группа стоять на 1. Въ такомъ же точно положенн дотлазъ въ днзелья гидрокенильная группа въ салициловой кислотъ. Относительно положення атома брома на основанн всего вышесказаннаго можно заключенно, что онъ не можетъ находиться на 1, потому что

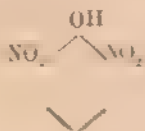


При этом образуются и другие продукты, как, напр. нитрофенолы, которые при дальнейшем нагревании превращаются в продукты, о которых упоминается в п. 363. Таким образом, при нагревании нитрофенолы превращаются в фенолы, дающие при этом отрицательный фенол.

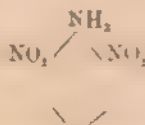
Оба нитрофенола при дальнейшем нагревании дают один и тот же нитрофенол, формула которого приведена в п. 363.



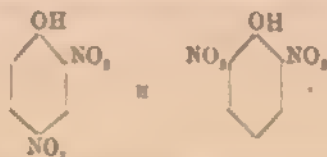
Мононитрофенолы при дальнейшем нагревании дают один и тот же динитрофенол, формула которого приведена в п. 363. Этот фенол при дальнейшем нагревании превращается в продукты, о которых упоминается в п. 363. Таким образом, при нагревании мононитрофенолов образуются динитрофенолы, формула которых приведена в п. 363.



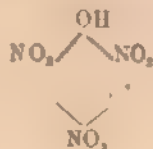
Таким образом, при нагревании мононитрофенолов образуются динитрофенолы, формула которых приведена в п. 363. Этот фенол при дальнейшем нагревании превращается в продукты, о которых упоминается в п. 363.



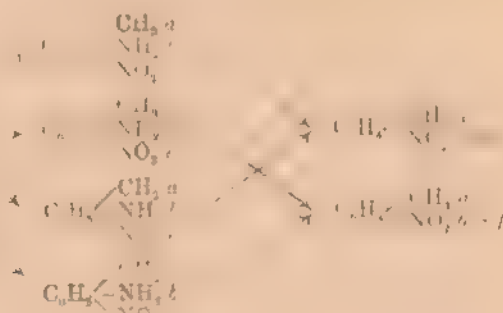
При замещении NH_2 водородом, дает один и тот же продукт, формула которого приведена в п. 363. Этот продукт при дальнейшем нагревании превращается в продукты, о которых упоминается в п. 363.



Оба при дальнейшем нагревании дают один и тот же продукт, формула которого приведена в п. 363. Этот продукт при дальнейшем нагревании превращается в продукты, о которых упоминается в п. 363.



два: первый уже был отмечен выше, а второй не учитывает, что нитрогруппа в орто-положении к метанитрогруппе и к метанорто-нитрогруппе, čímь доказывает ее равнозначность с метанорто-нитрогруппой. Следовательно, вышнї указывающаяся формула должна быть вольготнох атомовъ (символъ).



Взаимное вліяніе вступающихъ группъ замѣщенія.

366. Оно очень замѣтно и обнаруживается самымъ различнымъ образомъ, прежде всего по положенію, занимаемому различными группами при одновременномъ или последовательномъ ихъ введеніи въ бензольное ядро.

Разсмотримъ сначала простѣйшій случай введенія въ однозамѣщенный продуктъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ второй группы замѣщенія. Опытъ показалъ, что изъ трехъ теоретически возможныхъ изомеровъ одинъ получается какъ главный продуктъ, другой въ меньшемъ количествѣ и третьяго бываетъ совсемъ мало. Если, напр., нитризовать бензойную кислоту при 0° , то получается 80,2% мета-, 18,5% орто- и только 1,3% пара-нитробензойной кислоты. При нитрировании нитробензола изъ трехъ динитробензоловъ, если нитрирование ведется при 30° получается 90,9% мета-, 8,1% орто- и 1% парасоединения. Вообще принимается, что при введеніи второй группы получается только одинъ или два изомера, однако при тщательномъ исследованіи полученнаго вещества по большей части можно отыскать ничтожныя количества третьяго. Поэтому, вѣроятно, получаютъ все три изомера, хотя и въ очень различныхъ количествахъ.

Относительныя количества, въ которыхъ получается возможные изомеры, зависятъ, во-первыхъ, отъ имѣющихся уже группъ замѣщенія, во-вторыхъ, отъ тѣхъ, которыя вводятся, и, въ третьихъ, отъ температуры т. е. отъ отдѣльныхъ побочныхъ причинъ. Нижеслѣдующая таблица даетъ обзоръ закономерности замѣщений, поскольку они зависятъ только отъ двухъ первыхъ факторовъ. Цифры, заключенныя въ скобки, показываютъ побочные продукты.

Существующая
группа замѣщ.
въ 1

В таблицах группа замѣщающ. веществъ въ

	Cl	Br	I	SO ₃ H	NO ₂
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	—	4 (2)	—	4	4 (2)
I	—	—	—	—	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO ₃ H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO ₂	3	—	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH ₂	4	4	4	4	4 (2)
CH ₃	4 (2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO ₂ H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	4	—	—	3

Изъ этой таблицы видно, что существуетъ некоторая противоположность между образованьемъ орто- и парапроизводныхъ съ одной стороны и метапроизводныхъ съ другой. Или въ качествѣ главнаго продукта получаютъ оба первыхъ, или же превѣшиваетъ послѣднее. Отноительно влияния температуры при некоторыхъ точно изслѣдованныхъ случаяхъ нитрирования было показано, что количество побочныхъ продуктовъ тѣмъ меньше, чѣмъ ниже температура нитрирования.

Эта противоположность между орто- и парапроизводными съ одной стороны — и метапроизводными съ другой выступаетъ не только при ихъ образованіи, но проявляется во многихъ ихъ свойствахъ.

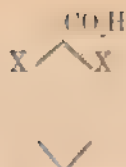
Вообще можно сказать: метасоединения оказываютъ большее сопротивление химическимъ вѣдѣствіямъ чѣмъ орто и парапроизводныя. Примеръ этого явленія мы уже изучили (328). Здѣсь приведемъ еще другой: орто- и парабромнитробензолъ $C_6H_4BrNO_2$ могутъ быть переведены при помощи амміака въ соответствующіе нитранилины $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NO_2 \end{smallmatrix}$,

тогда какъ метабромнитробензолъ съ амміакомъ не реагируетъ.

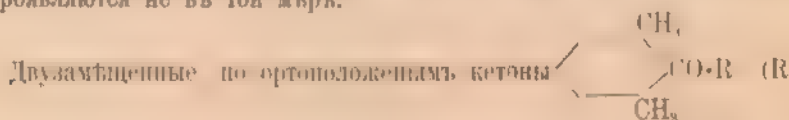
367. Иногда группы, стоящія въ ортоположеніи, задерживаютъ или совсѣмъ уничтожаютъ реакціи, протекающія обычно совершенно гладко. Вотъ нѣсколько примѣровъ:

Извѣстно, что кислота, растворенная въ избыткѣ абсолютнаго алкоголя, почти цѣлкомъ этерифицируется при пропускании хлороводорода (99.1).

Однако В. Мейеръ и его ученики нашли, что образованіе сложныхъ эфировъ при этихъ условіяхъ совсѣмъ не происходитъ, если двѣ группы замѣщенія стоятъ въ ортоположеніи по отношенію къ карбоксиль-



если же их другим путем (съ помощью солей серебра и йодпроизводного предельного углеводорода) превратить въ сложный эфиръ, то послѣдній обмыливается чрезвычайно трудно. При другомъ положеніи двухъ группъ замѣщенія эти своеобразныя явленія совсѣмъ не наблюдаются или же проявляются не въ той мѣрѣ.



алькильная группа) не даютъ оксимовъ: о-о-ксилидинъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ не

можетъ быть переведенъ въ четырехзамѣщенный аммоній обработкой $(\text{CH}_3)_4\text{N}$. Пентаметилбензонитрилъ $\text{C}(\text{CH}_3)_5\text{CN}$ не обмыливается въ соотвѣт-

ствующую кислоту, въ о-о-динитротолуолѣ $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$ даже при

20) нельзя замѣнить водородъ метильной группы обычнымъ путемъ галогеномъ; точно такъ же не удастся эта реакція съ 1, 2, 4-динитротолуолами и т. д.

Даже и дальше стоящія группы оказываютъ иногда аналогичное дѣйствіе: въ симметричномъ тринитробензолѣ легко замѣнить одну изъ группъ NO группой OCH_3 при помощи метилата натрия, тогда какъ съ

тринитротолуоломъ $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$ эта реакція не идетъ. Следовательно,

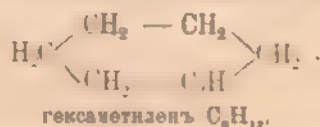
метильная группа препятствуетъ замѣщенію нитрогруппы, находящейся тоже въ пароположеніи.

Однако существуютъ случаи, когда группы, стоящія въ ортоположеніи, дѣлають стоящую между ними группу болѣе способной къ реакціямъ.

Гидроароматическія соединенія.

368. Въ природѣ существуетъ большое количество веществъ, которыя по своему содержанію водорода стоятъ между ароматическими соединеніями съ насыщенными боковыми цѣпями и предѣльными алифатическими соединеніями и легко могутъ быть переведены въ ароматическія соединенія. Въ кавказскомъ керосинѣ находятся н а ф т е н ы съ общей формулой

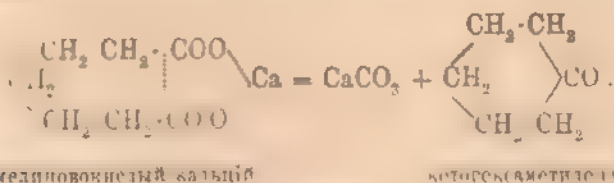
$C_{10}H_{16}$, не смотря на то, что они содержат два атома водорода меньше, чем предельные углеводороды C_nH_{2n+2} , они все же обладают характером предельных соединений, что может быть объяснено только тем, что они не имеют многократных связей но представляют собою соединения с замкнутым кольцом углеродных атомов:



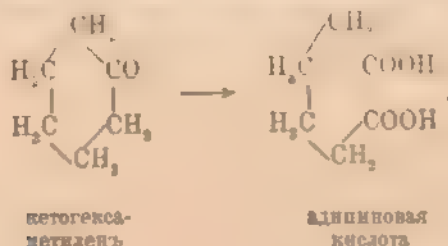
В качестве продуктов растительного царства известны целый ряд соединений $C_{15}H_{26}$, терпенов, которые составляют существенную часть эфирных масел. Последние содержат, кроме того соединения $C_{15}H_{16}O$, $C_{15}H_{14}O$ и $C_{15}H_{12}O$, к которым принадлежат производные камфоры. Терпены и камфора легко превращаются в соединения ароматического ряда и поэтому также принадлежат к гидроароматическим соединениям. Благодаря успехам, сделанным в этой части органической химии, теперь возможна систематическая обработка этих веществ.

Их можно получить, идя принципиально различными путями: во-первых, из алифатических и, во-вторых, из ароматических соединений. Мы упомянем сначала о нескольких примерах.

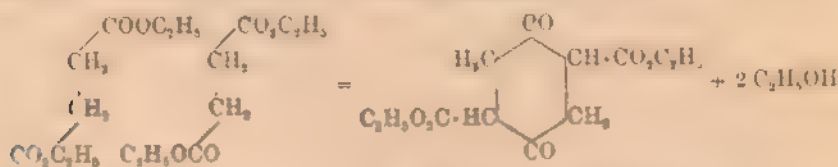
Как уже было сообщено в п. 272, адипиновокислый кальций при сухой перегонке дает кетопентаметилен; точно так же при сухой перегонке пимелиновокислого кальция получается кетогексаметилен $C_6H_{10}O$:



Верность этой структурной формулы подтверждается тем, что это вещество дает общую с всеми кетонами реакцию и разбавленной азотной кислотой почти целиком окисляется в адипиновую кислоту



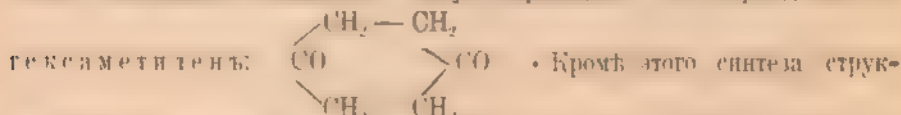
При обычном лабораторном синтезе производных гексаметиленов представляет собою синтез их из янтарнокислого этилового эфира. Под действием натрия две молекулы последнего конденсируются в сукциниялоянтарный эфир (точка плавления 127°)



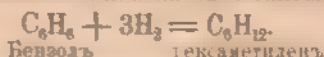
Янтарный эфир

сукциниялоянтарный эфир

При обмыливанием и натривания соответствующей свободной кислоты до 200° последние отщепляют 2CO_2 и переходят в парадикетогексаметилены:



Второй способ получения гидроароматическихъ соединений очень упрощенъ изысканиями Сабатье и Сандерена. Они нашли, что многие ароматическіе углеводороды, какъ бензолъ и его гомологи, очень легко присоединяютъ водородъ (гидрируются), если ихъ въ парообразномъ состояніи смѣшать съ водородомъ и подвергнуть эту смѣсь каталитическому дѣйствію мелко раздробленнаго никкеля (возстановленнаго изъ окиси).



Бензойная кислота гидрируется въ гексагидробензойную кислоту при введении натрия въ кипящий растворъ и въ амиловомъ спиртѣ. Фталевая кислоты и кислоты высшей основности способны гидрироваться уже при обработкѣ растворовъ ихъ натриевыхъ солей амальгамой натрия.

При обработкѣ гидроароматическихъ веществъ рекомендуется разсматривать отдѣльно производныя циклола, потому что они представляютъ собою терпеновые гѣла, отличающіяся многими особенностями. Мы начнемъ краткимъ обзоромъ друаихъ гидроароматическихъ соединений.

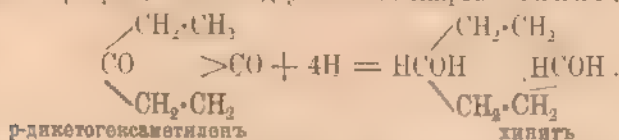
369 Простѣйшимъ представителемъ гѣла этого класса является самъ гексаметиленъ, который легче всего получается по методу гидрирования водородомъ съ никкелемъ въ качествѣ катализатора. Какъ и его гомологи, онъ представляетъ собою свѣдую какъ воду, жидкость. Его точка кипѣнія 80° т. е. очень близка къ точкѣ кипѣнія бензола (80,4°). Вѣдствие этого не удается отдѣлить гексаметиленъ отъ бензола фракціонной перегонкой сырого продукта гидрирования. Для отдѣления пользуются его индифферентностью по отношенію къ слабо растворяющейся стріонъ кислотѣ

концентрированной азотной, которыми бензол превращается в сульфобензол и нитробензол. Оба эти соединения растворимы в избытке азотной, а гексаметилен — нерастворим, так что его отделение производится очень легко. Чистота гексаметилена лучше всего контролируется по точкам плавления (89), которая лежит у $+6,4^{\circ}$, т. е. очень близко к точке плавления бензола ($+5,4^{\circ}$).

При действии хлора, которое протекает очень энергично при действии света и сопровождается взрывом на прямом солнечном свете, получаются продукты замещения, из которых монохлоргексаметилен $C_6H_{11}Cl$ может быть отделен фракционной перегонкой. Хлор в этом веществе не легко замещается гидроксидом, при обработке гидроксидом капи оно отделяется соляную кислоту и переходит в триатгидробензол C_6H_6 , жидкость с точкой кипения $83-84^{\circ}$ и обладающую всеми свойствами непредельного соединения.

При пропускании смеси водорода с парами фенола над мелко раздробленным никкелем образуется гексагидрофенол, прозрачная только густоватая жидкость, кипящая при $160,5^{\circ}$ и застывающая при этой температуре в камфорообразную массу, плавящуюся при $+20^{\circ}$.

Вышеупомянутый парадикетогексаметилен (точка плавления 78°) при осторожном восстановлении амальгамой натрия при пропускании углекислоты превращается в двуатомный спирт — хинит:

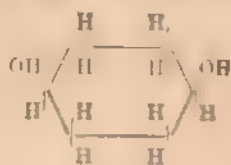


Это вещество получается в двух модификациях, отличающихся призмами «лиц» и «звон»: они могут быть отделены одна от другой с помощью их ацетиловых производных. Наблюдаемая здесь ионизация пространственного свойства, как можно видеть на основании следующего (фиг. 37 (169)) представляет кольцо пентаметилена: если представить себе пятиугольник, лежащий в плоскости бумаги, то из каждой вершины свободных единиц средства углеродного атома одна направлена в чертеж вперёд, другая — за чертеж. Если представить себе таким образом кольцо гексаметилена, то мы получим следующую перспективную фигуру:



Таким образом, единицы средства, не образуя кольца, ради простоты изображены перпендикулярными штрихами. Изомерия хинита объясняется тем,

что в кристаллах обит гидроксильные группы только по одну сторону шестигольника, а в трансформе с каждой стороны шестигольника находится по одной гидроксильной группе.



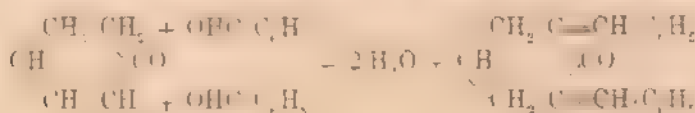
ЦЕС-ХИНИТЬ
ТОЧ. ЦЗВЗ. 101°



транс-хиницъ, точка
плавн. 139°.

Шестнадцатый спирт, производимый от гексаметиена, инозитъ ($C_{12}H_{22}O$) имѣть, какъ это видно по формулѣ, тотъ же самый составъ, какъ и тексоны. Онъ содержится въ различныхъ растеніяхъ, а также въ мускулахъ сердца, печени и мозга. Вѣдѣтвѣ своего сладкаго вкуса онъ долгое время причислялся къ сахарамъ. Но что онъ представляетъ собою производное гексаметиена видно изъ того, что онъ при восстановленіи йодоводородной кислотой переходитъ въ бензолъ, феноль и трихлоритин фенать, пятихлористымъ фосфоромъ превращается въ хинонъ и его производныя. Присутствіе шести гидроксильныхъ группъ доказывается образованіемъ шестнадцатильнаго цинковаго.

Гетогексаметиленъ о приращеніи котораго изъ пимелиновой кислоты было уже упомянуто, получается легче всего при пропускании паровъ гексагидрофенола надъ мелко раздробленною медью (109,3), сѣкнущей при 155 и въ щелочныхъ растворахъ образуетъ прекрасныя кристаллизующіеся продукты, кондесации съ бенъ образуетъ ацидономъ



ИСТОРИЯ ДРЕВНИХ...

ИЗБЕНЗДЪ-КТОГЪ-САМЕТРИЧЕН

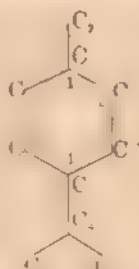
Гидроароматическія карбоновыя кислоты по своимъ свойствамъ примыкають къ предѣльнымъ. Гексагидробензойная кислота обладаетъ прототипнымъ запахомъ, похожимъ на запахъ капроновой кислоты: она плавится уже при 29°, т. е. гораздо ниже бензойной (121,4°). Среди гидрированныхъ фталевыхъ кислотъ найдены изомеры, которые могутъ быть рассматриваемы, какъ изомеры хинина.

Терпены.

370. Гидрированные производные шмолы и их продукты замещения обозначаются общим названием терпенов. Все они встречаются

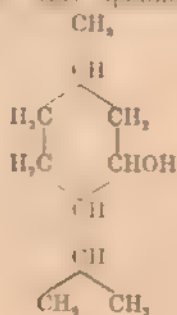
въ расплывчатомъ растекѣ для выдѣленія изъ нѣк. частей растений обыкновенно пользуются ихъ свойствомъ легко перетоняться съ парами воды. Дистилляты состоятъ изъ двухъ жидкихъ слоевъ, нижняго — воды и верхняго — терпеновъ. Верхний слой выманивается и разлагается на свои составныя части фракционной перетонкой иногда съ применениемъ вакуума. Для ихъ дальнѣйшей очистки иногда требуется необходимымъ перевести ихъ въ соединения, которыя легко можно отдѣлить отъ примѣсей при помощи кристаллизаціи; послѣ та. и чистой терпены снова выдѣляются изъ соединений въ чистомъ видѣ.

Для того, чтобы имѣть болѣе простую номенклатуру безыменныхъ производинъ гидрокарбоната цимолъ, въ сѣрь нумеруемъ аітеродные атомы цимолъ слѣдующимъ образомъ:



Двойная связь между двумя атомами углерода, напр., 3 и 4 обозначается Δ. Предѣльнымъ циклическимъ углеводородомъ C_7H_{12} , гексагидроцимолъ, получилъ названіе мента. Онъ не найденъ въ природѣ, однако можетъ быть легко полученъ гидрокарбоната цимолъ при помощи водорода и никкеля; точка кипѣнія его 170° .

Большой интересъ представляютъ собой предѣльные спирты и кетоны, производимые отъ ментана. Ментанъ или ментанолъ (3) образуетъ главную составную часть мятыго масла, изъ котораго онъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ при охлажденіи. Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, обладающихъ сильнымъ запахомъ перечной мяты. Его точка плавленія 43° температура кипѣнія строгіе



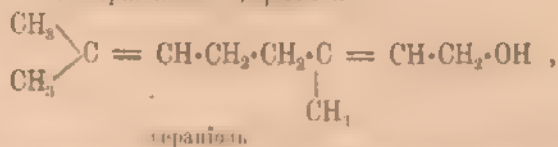
Что ментолъ представляет собой вторичный спиртъ, слѣдуетъ прежде всего изъ того, что при окисленія хромовой кислотой онъ теряетъ два атома водорода и превращается въ вещество, обладающее всеми свойствами кетона. Кетонъ этотъ называется ментономъ; онъ также содержится въ мятномъ масле. Сделать цимолъ можно продолживъ въ ментолѣ при многихъ переходахъ послѣднюю въ цимолъ или его производныя, на основании одного изъ этихъ переходовъ, доказывающаго положеніе гидроксильной группы на мѣстѣ 3.

Именно если ментонъ, растворенный въ хлороформѣ, обрабатывать бромомъ, то получается дибромментонъ, въ который при помощи хинолина можно отщепить 2HBr , при чемъ получается цимолъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ $\text{C} \begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ \text{H} & \text{OH} \end{matrix}$.

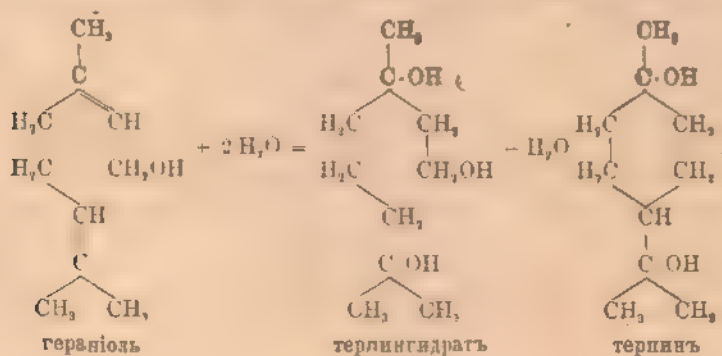
Что въ тимолѣ гидроксильная группа находится въ металополюсномъ мѣстѣ, того, что онъ при окисленіи съ P_2O_5 окисляется при низкомъ и даетъ метакрезолъ (286).

Двухатомный спиртъ, производимый отъ ментава, терпининъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$. Гидратъ его $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \sim 3\text{H}_2\text{O}$ образуется при стояніи терпентиннаго масла $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ съ разбавленной азотной кислотой и спиртомъ въ плоской чашкѣ въ течение нѣсколькихъ дней. Значитъ терпентинное масло присоединяетъ три молекулы воды. Гидратъ терпинна обладаетъ большою способностью кристаллизоваться: при нагреваніи онъ теряетъ одну молекулу воды, послѣ чего перегоняется безводный терпининъ при 258° . Точка плавленія гидрата 117° .

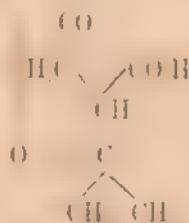
Терпининъ можетъ быть полученъ синтетически изъ гераниоля (149). Если это вещество, выражаемое формулой



взабавывать продолжительное время съ 5%-ной кислотой, то оно при соединеніи двѣ молекулы воды и почти целикомъ переходитъ въ терпингидратъ:



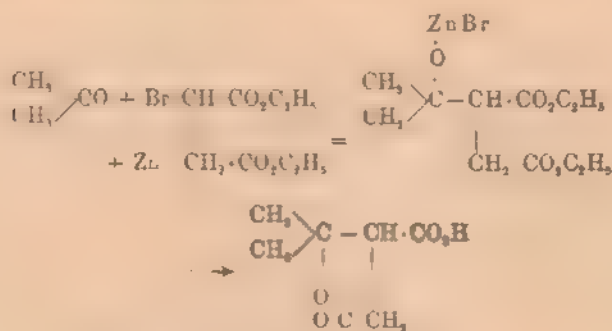
На основании этого синтеза терпинин можно было бы размагнривать, какъ документъ (1,8) — это допущение подтверждается следующими аргументами. Во-первыхъ одноводородной кислотой онъ восстанавливается въ ментанъ, следовательно онъ содержитъ скелетъ цимолъ. Положение 8-ой и 9-ой гидроксильныхъ группъ доказывается опытнымъ терпине при помощи азотной кислоты при чемъ получается теребиновая кислота. Она имѣетъ строеніе



теребиновая кислота

которое совершенно ясно указываетъ на то, что одна гидроксильная группа находится на указанномъ мѣстѣ.

Строеніе самой второй группы указываетъ на то, что она имѣетъ въ своемъ составѣ ацетатъ эфира ацетата въ группировки ка

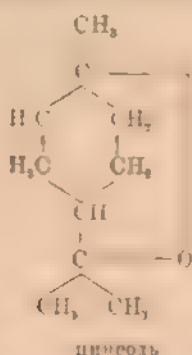


теребиновая кислота

Для положенія второй гидроксильной группы на основании синтеза терпинина изъ теранола мы имѣемъ выборъ между положениями 1 и 2. Если бы гидроксиль стоялъ на 2, то этотъ атомъ углерода былъ бы асимметричнымъ. Но терпининъ нецѣлостенъ, и до сихъ поръ не удалось расщепить его на дѣятельныя производныя. Значитъ, въ немъ нѣтъ асимметричнаго углероднаго атома, что можетъ быть только тогда, если второй гидроксиль занимаетъ мѣсто 1.

При отниманнн отъ терпинина воды наряду съ другими веществами (см. ниже) получается соединеніе $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, не обладающее ни спиртовыми, ни кетовыми свойствами. Оно тождественно съ цинеолемъ, составной частью безчисленныхъ эфирныхъ маселъ, особенно богаты имъ эвкалип-

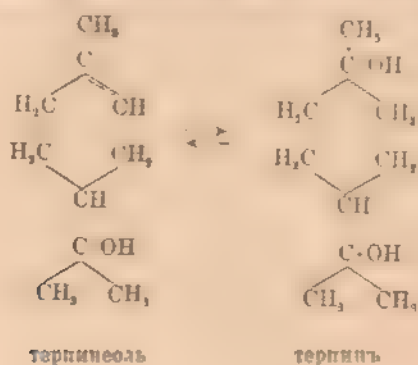
линовое и пшварное (соедин. липид) масла. Из оснований его образования и свойств, можно только предполагать, что они



371 Среди непредельных прои водных, ментана есть также очень важные соединения.

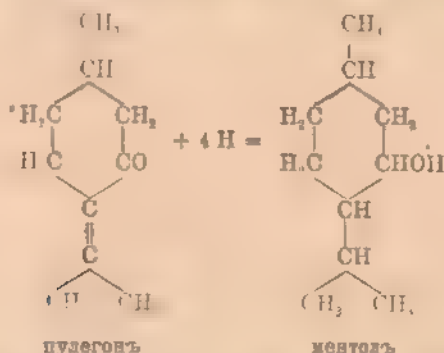
Углеводороды $C_{10}H_{16}$ называемые ментанами, имеют одной двойной связью в молекуле, представляют мало интереса. Но эти ментаны производятся спирты терпинеолы и кетоны пультеры, о которых следует здесь упомянуть.

Терпинеолы $C_{10}H_{16}O$ содержится в некоторых эфирных маслах, пахнеть лавандышами и сиренью, плавится при 35° и кипит при 218° . Они находятся в очень близком родстве с терпенами, при возбуждении его с разведенной серой и в воде он переходит в глицерин терпина, наоборот, постыднее соединение при дитивии того же самого реактива легко теряет воду и превращается обратно в терпинеол. Поэтому относительно его структура можно думать, что она близка к структуре терпина; может быть еще только вопрос о том, какая из двух гидроксильных групп его отщепляется в виде воды с атомом водорода. Если при этом мы примем во внимание, что является активной форма терпинеолы, то мы легко примем к заключению, что это должна быть гидроксильная группа 1, и вкратце можно иметь следующую структуру:

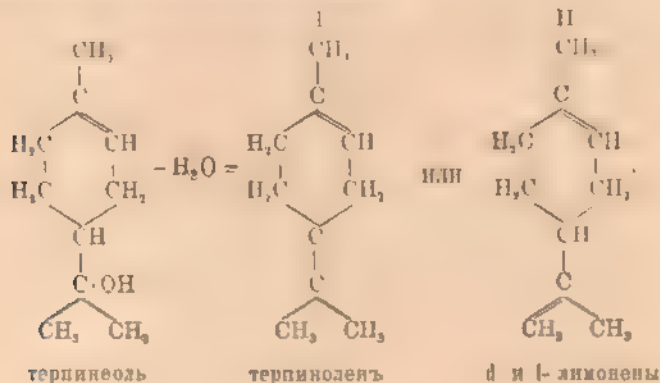


такъ какъ въ этой формулѣ углеродный атомъ 4 асимметриченъ; напротивъ, потеря воды между атомами углерода 4, 8, 8, 9 или 10 или 1,7 не могло бы произвести асимметрически атомъ углерода въ молекулу.

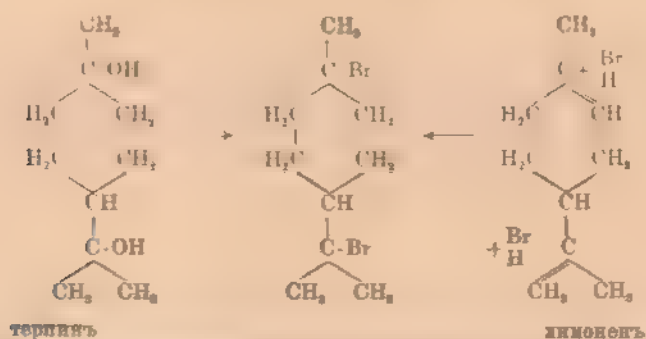
Пулегонъ ($C_{10}H_{16}O$) представляетъ собой главную составную часть дешевого поленинаго масла: онъ кипитъ при 222° и пахнетъ перечной мятой. Вслѣдствіе образования олеима онъ можетъ разсматриваться, какъ кетонъ; при восстановленіи натріемъ и спиртомъ онъ присоединяетъ четыре атома водорода и переходитъ въ ментолъ, откуда слѣдуетъ, что карбонильная группа занимаетъ въ молекулѣ положеніе 3. Двойная связь находится между углеродными атомами 4 и 8, такъ какъ и при окисленіи и при нагрѣтіи съ водою пулегонъ специфично ароматиченъ.



Изъ производныхъ ментана съ двумя двойными связями слѣдуетъ прежде всего упомянуть углеводороды: терпинолень, d- и l-лимонены, а также ихъ рацемическое проявдиное, дипентенъ. Они имѣютъ формулу $C_{10}H_{16}$. Терпинолень кипитъ при 185° , онъ получается при кипяченіи терпинеола съ растворомъ щавелевой кислоты, при чемъ происходитъ отщепленіе одной молекулы воды. Теоретически отщепленіе это можетъ происходить двояко:

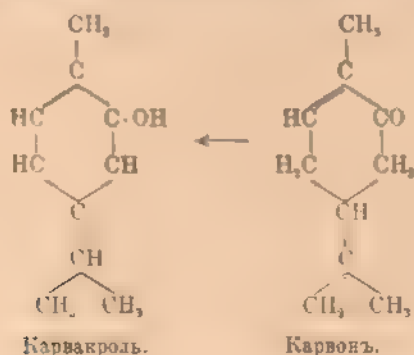


Такъ какъ терпинъ — чистически недѣляемый и происходитъ изъ дѣлятельнаго оптически вещества, то онъ долженъ быть лишенъ своего асимметричнаго углероднаго атома. Это можетъ быть при формулѣ I, такъ какъ въ формулѣ II углеродный атомъ 4 асимметриченъ, какъ и въ самомъ терпинеолѣ. Истинная относится къ оптически дѣлятельному лимонену, содержащемуся въ безчисленномъ количествѣ эфирныхъ маселъ и сорцовъ терпентина. Онъ обладаетъ приятнымъ запахомъ лимонный. Его структура видна съ одной стороны потому, что онъ получается также изъ терпинески отщеплениемъ воды при помощи кистаго сѣрюксеннаго калия, а съ другой стороны, присоединяя 2HBr , даетъ тотъ же самый диформенталь, который получается и изъ терпина при замѣщенія гидроксела бромомъ:



При смѣшиваніи равныхъ вѣсовыхъ частей d- и l-лимоненовъ получается дипентенъ, который также находится въ терпентинномъ маслѣ. Онъ образуетъ, какъ и лимонены прекрасно кристаллизующіяся тетрабромистыя производныя, чѣмъ доказывается присутствіе двухъ двойныхъ связей въ его молекулахъ.

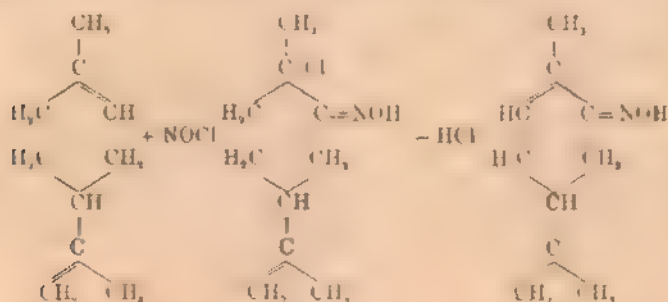
Важный относящійся сюда кетонъ представляетъ собою карвонъ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Онъ образуетъ главную составную часть тминнаго масла и обладаетъ характернымъ запахомъ послѣдняго; точка кипѣнія его 228° . Онъ стоитъ въ близкомъ родствѣ съ карвакролемъ.



который получается из него нагреванием с едким кали. Карвакроль содержит гидроксильную группу у углеродного атома 2, такъ какъ при нагревании съ P_2O_5 отщепляетъ пропиленъ и даетъ ортокрезолъ. Поэтому положение карбонильной группы въ карвонѣ должно быть тоже на мѣстѣ 2.

Что карвонъ представляетъ собою кетонъ, видно по образованию имъ оксима (карвоксима).

Карвоксимъ получается также при присоединении къ лимонену хлористаго нитрозила и при послѣдующемъ отщеплении HCl :

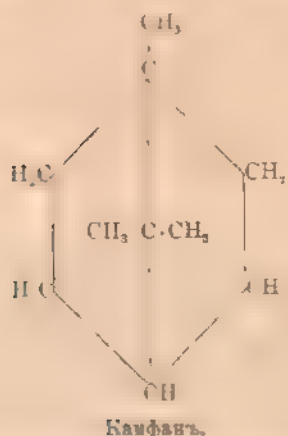
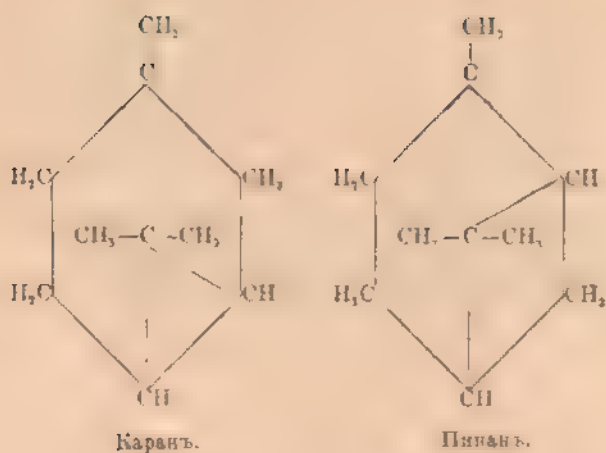


Лимоненъ Нитрозохлоридъ лимонена. Карвоксимъ.

Отсюда видно, что въ карвонѣ существуетъ двойная связь $\Delta^{2,3}$. Для второй двойной связи этотъ способъ образования предоставляетъ еще выборъ между Δ^6 или $\Delta^{1,2}$. Такъ какъ при образовании терпинеоля изъ терпина образуется двойная связь между двумя углеродными атомами кольца, то она является вътрешной и здѣсь. Что вышеприведенная формула карвона вѣрна, можетъ быть доказано помимо того совершенно точно простымъ разложениемъ молекулы, о чемъ мы не можемъ здѣсь говорить болѣе подробно.

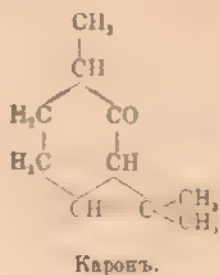
Полициклическіе терпены.

372. Существуетъ нѣсколько углеводородовъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, въ которыхъ можно допустить одну только двойную связь, такъ какъ они могутъ присоединить только двѣ одноатомныхъ группы или два одновалентныхъ атома. Такъ какъ они отличаются отъ насыщеннаго циклическаго ментана $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ на четыре атома водорода, то необходимо допустить присутствіе въ нихъ молекулѣ еще второй кольцевой связи. Эти соединения, и ихъ производныя стоятъ въ близкомъ родствѣ съ цимоломъ, но болѣе часто они способны переходить или въ этотъ углеводородъ или его производныя. Опытъ показываетъ, что эта вторая кольцевая связь можетъ осуществляться тремя способами, какъ это показываютъ слѣдующія формулы.



Третичный атомъ углерода изопропиальной группы въ кольцевой (или „мостовой“) связи образуетъ въ карантъ три-, въ пинантъ тетра- и въ камфантъ пентаметилеиное кольцо. Разсмотримъ по порядку нѣсколько представителей этихъ трехъ группъ.

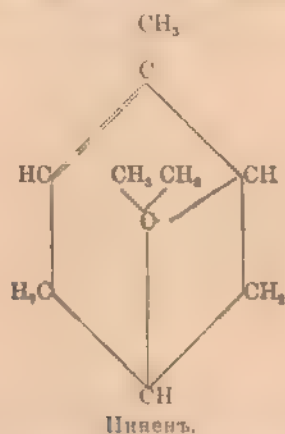
Самъ карантъ неизвѣстенъ; напротивъ извѣстенъ прѣтѣльный кетонъ каронъ:



Это не естественный продукт. Строение его устанавливается на том основании, что онъ превращается какъ въ производныя р-цимолы (разрывъ триметиленной связи 3,8), такъ и въ производныя метацимолы (разрывъ связи 4,8).

Важѣйшимъ представителемъ въ группѣ пинана является пиненъ $C_{10}H_{16}$. Онъ образуетъ главную составную часть терпентиннаго масла и вслѣдствіе этого очень важенъ въ техническомъ отношеніи. Онъ оптически дѣтеленъ и существуетъ въ видѣ право- и лѣво-вращающихся, а также и въ видѣ недѣятельной формы, кипитъ при 156° . Что онъ содержитъ одну двойную связь, доказывается способностью его присоединять соляную кислоту. Если пропускать сухой хлористый водородъ въ охлажденное терпентинное масло, то выделяется соединеніе $C_{10}H_{17} \cdot HCl$, полученное названіе искусственной камфоры, такъ какъ оно и по вѣнскому виду и по запаху похоже на камфору. Пиненъ легко присоединяетъ также и хлористый нитрозиль.

Теперь пинену вообще приписываютъ структуру:

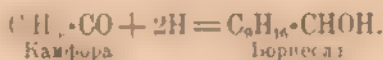


Присутствіе тетраметилнаго кольца допускается между прочимъ на томъ основаніи, что при этомъ допущеніи легче всего объяснить себѣ строеніе нѣкоторыхъ продуктовъ окисленія пинена, какъ пиненовая и пиновая кислоты.

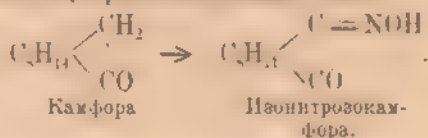
373. Въ группѣ камфана на первомъ планѣ по представляемому ему интересу стоитъ камфора $C_{15}H_{16}O$. Едва ли есть какое-нибудь-другое органическое вещество, которое извѣдалось бы такъ много и всесторонне. Обыкновенная правовращающая камфора (японская камфора) получается перегонкой древесины камфорнаго дерева въ струѣ водяного пара. Она представляетъ бѣлую мяскую кристаллическую массу, возгоняющуюся уже при обыкновенной температурѣ и обладающую своеобразнымъ запахомъ. Она плавится при $178,7^{\circ}$ и кипитъ при $209,1^{\circ}$.

Капторный запах свойственен многим соединениям, въ частицъ улетучивающихся въ воздухѣ. Зависимость между запахомъ и химическимъ строениемъ пока еще мало выяснена. Часто наблюдали, что соединения съ двойной связью являлись приятныя запахи, въ тройной связью — неприятный.

Капфоръ представляетъ собой предѣльный кетонъ (тактъ, какъ, она не въ состоянн давать продукты присоединения) и окисляется оксимомъ. При восстановленн она переходитъ во вторичный спиртъ, борнеолъ или борнистую капфору.



Вмѣстѣ съ карбонильной группой молекула капфоры содержитъ одну метиленную группу. Какъ было уже показано въ п. 213, въ группѣ —CH—CO— водородъ легко замѣняется группой оксима при обработкѣ амплитритомъ и алкогелятомъ натрія. При этомъ получается въ данномъ случаѣ изонитрозокапфоръ (точка плавл. 153°)



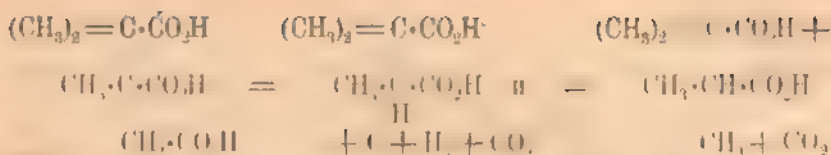
Изъ послѣдней оксимную группу можно отнять, при чемъ получа-

ется капфорный хинонъ: $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}=\text{O} \\ \searrow \text{CO} \end{array}$ Если послѣднй обработать перекисью водорода, то кольцо разрывается, присоединяется 2ОН и получа-

ется капфорная кислота $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, которая можетъ быть получен-

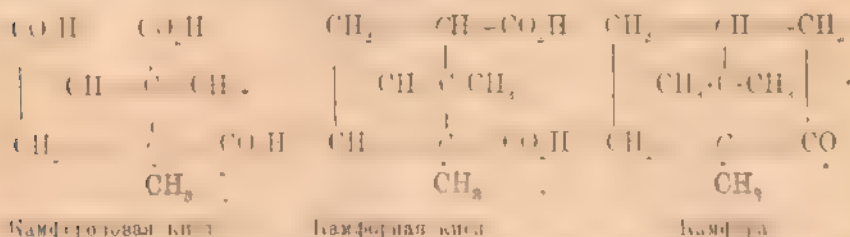
на и прямо изъ капфоры кипяченемъ послѣдней съ азотной кислотой. Отсюда ясно, что, зная строение капфорной кислоты, мы будемъ знать и строение капфоры. Обыкновенная капфорная кислота вращаетъ въправо, она плавится при 187°. Известны четыре оптически дѣятельныхъ капфорныхъ кислоты, именно право- и лѣво-вращающія, и кромѣ того право- и лѣво-вращающія изокапфорныя кислоты, имѣющія то же строение, что и сама капфорная кислота. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулахъ капфорной кислоты должны существовать два неравнодѣльных асимметричныхъ углеродныхъ атома (191).

При энергичномъ окисленн капфорной кислоты получается трехосновная оптически дѣятельная капфоровая кислота, строение которой можетъ быть твердо установлено какъ разложенемъ такъ и синтезомъ ея. Если ее подвергнуть сухой перегонкѣ, то она расщепляется на триметилантарную, изомасляную, угольную кислоту и углеродъ, что видно изъ слѣдующей формулы.



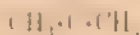
Кафороловый кисл.

Синтез ее приводить из той же самой структурной формулы. На этом основании мы можем составить формулу камфорной кислоты, которая лучше всего объясняет ее свойства.



На основании этих свойств и останавливаются на вышеприведенной формуле камфоры (выставленной Бредтомъ). Какъ видно из этой формулы, молекула камфоры содержитъ два неравноцѣнныхъ и асимметричныхъ углеродныхъ атома, показанныхъ тѣмъ шрифтомъ.

Положеніе карбонильной группы въ камфурѣ определяется по ее способности превращаться въ кетвафуръ подъ дѣйствіемъ юда въ атомъ, соединеннаго гидроксильная группа стоитъ въ положеніи съ меншею (съ больше). Если въ борнелѣ, содержащемъ группу (НОН) на мѣстѣ карбонильной группы камфоры, замѣнить гидроксильную группу юдомъ, то полученный продуктъ борнелъ можно восстановить въ камфанъ:



Но при переходѣ CO въ CH оба асимметричныхъ атома камфоры исчезаютъ. И дѣйствительно камфанъ химически нецѣлестенъ.

Формула камфоры содержитъ изопропиловую группу, что подтверждается и легкимъ переходомъ камфоры въ камфуръ при нагреваніи съ стринистымъ фосфоромъ.

Въ заключеніе нужно еще упомянуть, что Камфранъ является типичнымъ съ тѣмъ камфорной кислоты, подѣ котораго вышесказанная формула съ кавъ и самой камфоры, должна считаться окончательнымъ выраженіемъ.

Бензольные ядра, связанные между собою при помощи углерода.

Простейшим случаем этого рода является тот, когда два бензольных ядра непосредственно связаны между собою. Сюда включаются все таковые тела, в которых соединение бензольных ядер происходит при помощи одного или нескольких углеродных атомов. Некоторые из этих тел мы рассмотрим здесь ближе.

Дифениль $C_6H_5 \cdot C_6H_5$

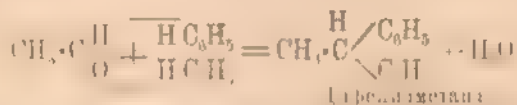
374 может быть получен синтезом Фиттига из бромбензола и натрия. Другая реакция, по которой получается производная дифенила, именно перегруппировка гидробензоата из бензилдиами уже изучена (**301**). Если отнять амальгаму из нитрированного дихлорбензоата, то получается дифениль. Тут мы видим указание на строение бензилдиами. Простейшим способом получения дифенила состоит в нагревании гидробензоата с мелко раздробленной медью до 220° . Другой способ указан был **313 б**. При окислении дифениля азотной кислотой, что так же как и при его получении синтезом Фиттига, дает указание о его строении.

Количество возможных продуктов замещения дифенила конечно гораздо больше, чем количество их для бензола. Однозамещенный продукт может иметь три изомерных формы, смотря по тому, стоит ли группа-заместитель в орто-, мета- или пара-положении по отношению к месту связи обоих бензольных ядер. В двузамещенном производном группы замещения могут быть или оба в одном ядре, или в разных и т. д.

Бензидин имеет техническое значение, потому что из него производятся многие азопигменты.

Дифенилметань $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

375 может быть получен действием хлористого бензола $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ на составленный из присутствия хлористого алюминия избыток перхлората калия при помощи хлористого метана CH_3Cl . С помощью перхлората калия можно получить перхлоранную серную кислоту от которой удалив толуол в присутствии бензола так же как ацетальдегида получается дифенилметань:



Так как при этих синтезах из толуола бензола можно брать и его производные, то этим путем можно получить многочисленные дериваты дифенилметана.

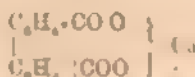
Дифенилметан — кристаллическое тело, плавится уже при 26° и кипит при 262° , пахнет апельсиновой коркой. При окислении хромовой кислотой он превращается в бензофенон (**310**).

дибензилметан, в котором атомы углерода связаны между собой — двумя — группами C_6H_5 . Он получается при взаимодействии ароматического дифенилметана через реакцию Габера с группой H_2 . Он получается при взаимодействии ароматического дифенилметана через реакцию Габера с группой H_2 .

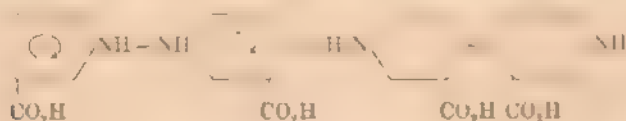
Как же установить структуру и формулу дифенилметана? Для этого можно использовать следующие факторы: при окислении дифенилметана получается дифенилкетон, который имеет формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, так как он является производным дифенилкетона.

Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.

Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.



Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.



Однако, если учесть, что карбоксильная группа дифенилкетона состоит из двух атомов углерода, то можно предположить, что дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.



Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.

Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.



Дифенилметан имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, так как он является производным дифенилкетона.

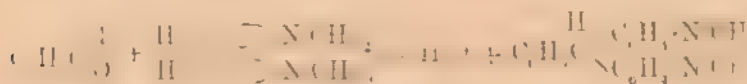
Трифенилметан

376 получается при действии хлористого алюминия на хлористый бензилхлорид и бензоилхлорид. Он является производным бензилхлорид и бензоилхлорид. Он является производным бензилхлорид и бензоилхлорид. Он является производным бензилхлорид и бензоилхлорид.

Многие важные вещества, продукты, суть производные этого углеводорода.

Для ихъ получения исходить не изъ самого трифенилметана, но изъ болѣе простыхъ соединений, которые при конденсаци или окисленіи переходятъ въ производный трифенилметана. При этомъ образование красильныхъ пигментовъ, какъ это видно изъ слѣдующаго примѣра образования малахитовой зелени, протекаетъ черезъ три фазы.

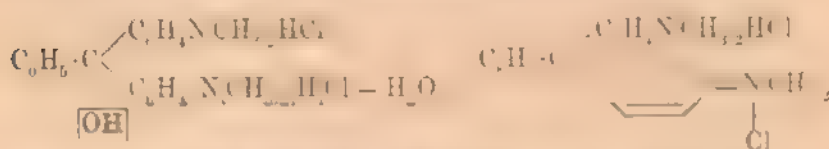
При нагреваніи бензойнаго альдегида съ диметиланилиномъ в хлористымъ цинкомъ получается тетраметилдиамидотрифенилметанъ:



Это соединеніе носитъ также названіе дейкоснованія малахитовой зелени „Углеродный атомъ метана“ въ трифенилметанѣ получается, слѣдовательно, изъ углероднаго атома альдегидной группы. При окисленіи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и растворъ стронной кислоты получается соответствующій карбинолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$, который также какъ и дейкосо-

ОН

единеніе, изъ котораго онъ получается, представляетъ собою безвѣтвное кристаллическое тѣло. Какъ аминное основаніе, онъ способенъ къ образованію солей (фактически, онъ растворяется въ кислотахъ и при этомъ получаютъ безвѣтвные соли аминовъ). Если же ихъ растворъ нагрѣть, то происходитъ отщепленіе воды и при этомъ получается яркозеленый пигментъ, двойная соль котораго съ хлористымъ цинкомъ или его шале левая соль извѣстна въ продажѣ подъ названіемъ малахитовой зелени. Это отщепленіе воды можно объяснить различнымъ образомъ. Обыкновенно полагаютъ, что оно протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

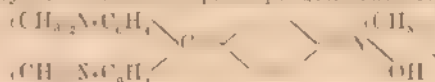


Согласно этому допущенію въ данномъ случаѣ, мы имѣемъ дѣло съ процессомъ, аналогичнымъ образованію хинона изъ гидрохинона, когда безвѣтвный гидрохинонъ превращается въ ярко-желтый хинонъ.

Этотъ переходъ въ „хиноидную“ форму можетъ быть использованъ и во многихъ другихъ случаяхъ для объясненія образованія окрашенныхъ веществъ, какъ, напр., при переходѣ безвѣтнаго фенолфталеина (337) въ его красныя металлическія соединенія.

Беритсенъ доказалъ, что этотъ индикаторъ въ безвѣтномъ состояніи представляетъ собою закѣтъ I:

ния. Тотчас же после прибавления эквивалентного количества NaOH к кристаллическому фioletу мы имеем в растворе дифенилсульфонное основание

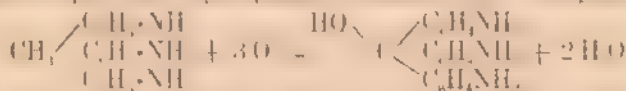


которое, однако, при 25° по свойствам несколько отличается от типичного пигментного основания (псевдооснования):

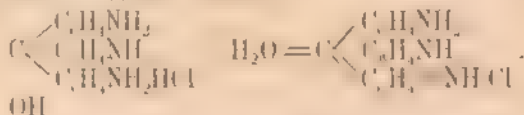


Из опыта, показавшего, что между трифенилметаном и его производными существуют и для азоксидов с соответствующими азотами жидкий характер переходов к псевдооснованиям.

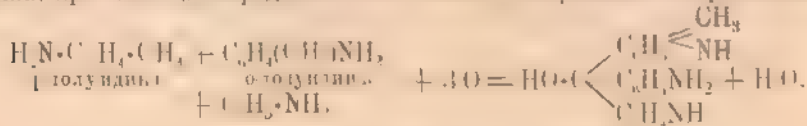
Для образования паралейканилина смесь *p*-толуидина (1 мол.) с анилином (2 мол.) окисляется при помощи нитробензола. Метил-*p*-толуидина дает при этом «углеродный атом металла» в трифенилметан:



Это пигментное основание дает с кислотами красный пигмент, щелочами снова выделяется из этих соединений. При восстановлении цинковой пылью и соляной кислотой оно переходит в паралейканилин $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3$, безцветное кристаллическое основание с точк. плавл. 148° , которое при окислении снова переходит в пигментное основание. Структура паралейканилина доказывается уничтожением амидогрупп при помощи дитизирования, при чем получается трифенилметан. Наоборот, нитрированием трифенилметана и последующим восстановлением полученного тринитропроизводного мы снова приходим к паралейканилину. При окислении последнего получается триамидотрифенилкарбиноль, который при обработке кислотами отщепляет воду (точно так же, как и малахитовая зелень) и дает пигмент



Другой важный пигмент из трифенилметана представляет собою розанилин, который получается совершенно аналогично при окислении смеси молекулярных количеств анилина, *o*-толуидина и *p*-толуидина, при чем «углеродный атом метана» получается от *p*-толуидина



В качестве окислителя применяется нитробензол.

Нафталин обладает вполне характером ароматического углеводорода. Так при обработке азотной кислотой он дает нитроосоединение при обработке серной кислотой — сульфокислоту, его гидросульфиды соединения обладают характером фенолов, амины производны диотируются и т. д. Для нафталина, так же как и для бензола, не удалось найти структурной формулы, удовлетворительной во всех отношениях формула, аналогичная формуле бензола, таковой Кекуле,

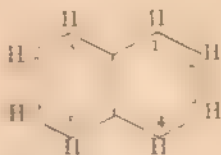


имеет очень много за себя, но ее очень трудно представить себе в пространстве.

Вопрос о внутривидовом строении бензола и нафталина, а также группировки соединений вольфенных систем не имеет практического значения, так как все примеры могут быть выражены нижеприведенной упрощенной схемой, при которой внутреннее строение совершенно не принимается во внимание.

381. Число изомерных продуктов замещения для нафталина necessarily гораздо больше, чем для бензола. Число их совершенно согласуется с тем, которое мы должны были ожидать на основании данной формулы, и в этом факт последнее получает дальнейшее подтверждение.

При структурѣ



возможны *два* изомерных, однозамещенных, соединения. Именно, замещение может происходить у атома углерода, который связан непосредственно с одним из двух общих углеродных атомов (1, 4, или 8), или на каком-нибудь одном из других, также равноудаленных, между собой. В действительности известны два ряда изомерных однозамещенных соединений, или обозначают α -соединения, если замещен один из водородных атомов 1, 4, 5 или 8 и β -соединения, если замещен водород 2, 3, 6 или 7.

Количество двухзамещенных производных очень велико. Как можно видеть, при двух одинаковых группах замещения возможны десять примеров, при двух неодинаковых четырнадцать, которые и могут быть действительно получены.

Конечно, количество изомеров с тремя одинаковыми группами замещения гораздо больше, и еще больше с тремя неодинаковыми. Положение групп замещения в настоящее время обозначается по большей части данной в вышеприведенной схеме нумерации. При замещении мест 1, 3 и 4, 5 получаются так называемые *перисубстития*; они во многих отношениях схожи с ортосубститиями. Напр. перинафталидикарбоновая кислота способна, как и ортофталевая, образовывать ангидриды:



382 Веществе большого количества изомеров, производных нафталина определены положения групп во многих случаях затруднительно; известны многие производные, в которых положение групп замещения является сомнительным до сих пор. Вообще при определении положения групп в м. л. нафталиновых производных можно руководствоваться правилами, данными для определения положения групп в производных бензола, переводя соединения с неизвестным положением групп в такие, для которых положения эти известны.

Другим важным вспомогательным средством для определения положения групп здесь является окисление, при помощи которого мы можем определить не только то обстоятельство, что эти группы замещения находятся в одном или в разных ядрах, но можем даже составить представление об их взаимном положении. Предложим напр., что нам нужно определить положение нитрогрупп в динитрофталенин. Если такое соединение даст при окислении фталевую кислоту, то мы знаем, что обе нитрогруппы находятся в одном ядре, именно в том, которое исчезает при окислении. Если получится динитрофталевая кислота, то обе группы находятся тоже так же в одном ядре. Определение положения нитрогрупп в этой динитрофталевой кислоте, даст в таком случае положение их и во фталенин. Если наконец продуктом окисления будет мононитрофталевая кислота, то во каждом ядре находится по одной нитрогруппе и местоположение одной нитрогруппы определяется окислением этой нитрофталевой кислоты.

Продукты замещения.

383. Помимо нафталина метил-, этил- и т. д. соединения не имеют большого значения, можно получать, как по способу Фиттига, так и по способу Фриделя и Крафта (**278** 1 и 2), α -метилнафталин и кислоту, кипящая при 240-242°, β -метилнафта-

линь твердое тѣло, плавящееся при 32° . При окислении они даютъ α - β -нафталинкарбоновые кислоты, соответствующія бензойной кислотѣ и дающія при сухой перегонкѣ съ известью нафталины.

При дѣйствии хлора или брома на кипящій нафталинъ получается α -хлор- или бромнафталинъ, галонидъ, которыхъ нѣсколько подвижнѣе, чѣмъ галонидъ соответствующихъ бензольныхъ производныхъ, однако, и эти соединения остаются неизмѣнными при кипячении съ факими щелочами. То же можно сказать и о соответствующихъ β -соединенияхъ, которые получаются не непосредственнымъ дѣйствіемъ галонда на нафталинъ, а изъ другихъ β -соединений (амидо- и сульфопроизводныхъ) по способу, принятому для получения бензольныхъ производныхъ.

384. Большое значеніе для опредѣленія положенія группъ въ производныхъ нафталина имѣетъ продуктъ дѣйствия концентрированной азотной кислоты на нафталинъ, α -нитронафталинъ. При восстановленіи онъ переходитъ въ нафтиламинъ, который съ своей стороны путемъ диазотирования превращается въ тотъ же самый нафтолъ, который получается изъ фенилпикротоновой кислоты (**380**) поэтому онъ долженъ быть α -соединеніемъ.

Съ опредѣленіемъ положенія нитрогруппы въ этомъ нитронафталинѣ дается и положеніе очень многихъ другихъ группъ замѣщенія, такъ какъ кремль гидроксильна на мѣсто этой группы можетъ вставать большое количество другихъ группъ или атомовъ. Въ эти вещества принадлежать къ α -ряду и въ нѣмъ только быть, тѣдовательно β -соединеніями.

α -нитронафталинъ представляетъ собой желтое кристаллическое вещество съ точкой плавленія 61° , изомерное β -соединеніе также желтого цвѣта и плавится при 79° .

385. Обѣ изомерныхъ моносульфокислоты получаютъ при нитровании нафталина съ концентрированной серной кислотой, обѣ кристаллическія. Если нитрование доводить только до 80° , то получается главнымъ образомъ α -кислота; если же повысить температуру до 160° , то главнымъ продуктомъ оказывается β -кислота, такъ какъ α -соединеніе превращается при этой температурѣ въ β -кислоту.

Спиратобъемъ съ факими аминитъ, сульфокислоты получаютъ на фтолы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$) которые аналогичны феноламъ. Они содержатъ и въ наименьшей дозѣ α -нафтолъ плавится при 95° и кипитъ при 282° . β -нафтолъ плавится при 122° и кипитъ при 288° . Гидроксильная группа нафтоловъ замѣщается легче, чѣмъ гидроксиль фенола. Нафтолы растворимы въ факими щелочахъ. Водный растворъ α -нафтола даетъ съ хлорными желтымъ фиолетовымъ хлопья тѣмъ осадокъ, а β -нафтолъ окрашивается при этомъ въ зеленый цвѣтъ и происходитъ осаждение β -дипикри-

рисунок путем, как исходный материал, для красного конго и других индикаторов. Растворы ее соли обладают интенсивной красновато-голубой флуоресценцией.

Известны три хинона нафталина:



α -нафтохинон $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$ получается при окислении многих α -приводных нафталинов или диарилсоединений (1, 4). Но большей частью его готовят окислением самого нафталина глицеринным раствором хромовой и азотной кислот (способом образования, ведающим себя давно), при получении производных бензола. Он кристаллизуется из спирта в ярко желтых игольчатых кристаллах (темпл. плавления 127°). При окислении он дает фталевою кислоту, чем доказывает, что оба кислотных атома связаны с одним и тем же ядром. Кетиль он реагирует с гидроксильными, образуя окиль. Для структурную формулу α -нафтохинона, мы можем определить формулы строения других двупроводных так как, если в таком двукратном, выделение границ, замещения при окислении привоить к этому хинону, то тем самым доказывает, что кетиль кетиль 1,4-приводной.

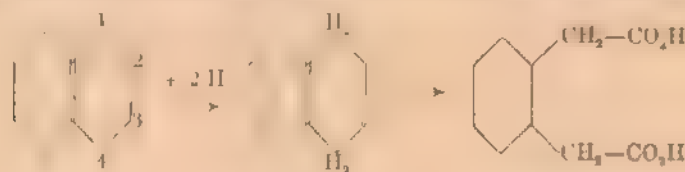
β -нафтохинон $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$ получается при окислении амидофтола (1, 2).

Амфи- или 2,6-нафтохинон получается при окислении соответствующего доксиафталила перманганатом свинца в бензоильном растворе.

Из этих нафтохинонов только амфи изомеризм имеет то же самое разложение, образуя разиль $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ по отношению к длинным связям, как бензохинон (см. формулы), и в химическом отношении он имеет с ним много общего сходство. Он быстро окисляется холодный разбавленный раствор перманганата, окисляясь в темной среде желто-белого цвета в воду, окисляясь в темную кислоту и т. д. α -нафтохинон не проявляет этих свойств, но по запаху и цвету сходен с бензохиноном. β -нафтохинон также не окисляется раствором перманганата, но окисляется в темной среде $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ и окисляется в темную кислоту. Однако он, как и амфи соединения не летуч, и поэтому не пахнет. Все три нафтохинона горят в темной среде.

Продукты присоединения нафталина

388 Исклетсямъ въ степенн гидрирования нафталина, начиная отъ $C_{10}H_8$ — дигидронафталина, до $C_{10}H_{12}$ — додекагидронафталина, отличающагося другъ отъ друга на два атома водорода. Первое соединеніе получается при обработкѣ нафталина натріемъ и спиртомъ. При окисленіи его получается о-фенилендиуксусная кислота, что видно изъ слѣдующей формулы:

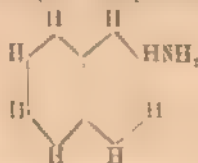


нафталинъ дигидронафталинъ о-фенилендиуксусная кислота

По этой формулѣ водородъ располагается на сопряженныхъ двойныхъ связяхъ (134) у 1 и 2 соответственно теоріи I и II.

Изъ гидрированныхъ производныхъ замѣщеного нафталина лучше всего известны тетрагидронафталины, и является твердо установленнымъ, что въ нихъ происходитъ присоединеніе водорода только къ одному ядру. Это видно между прочимъ по продуктамъ ихъ окисленія.

Если β -нафтиламинъ восстанавливать при помощи натрія въ эфирномъ спиртѣ, то получается тетрагидросоединеніе $C_{10}H_{12}NH_2$, которое почти по всѣмъ своимъ свойствамъ похоже на предѣльный аминъ: оно обладаетъ сильной щелочной реакціей, притягиваетъ молекулы воздуха, пахнетъ аммиакомъ и не даетъ диамидо-соединеній. Четыре водородныхъ атома вошли въ бензольное ядро, содержащее амидогруппу:

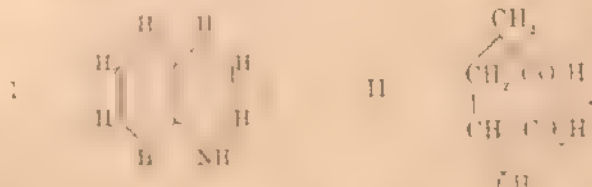


такъ, какъ при окисленіи этого соединенія хлороформомъ получается пикрикорично-о-карбоновая кислота $C_{10}H_6(COOH)_2$, образованіе которой хорошо согласуется съ данной структурной формулой, если окисленіе происходитъ по мѣсту углероднаго атома, связаннаго съ NH_2 .

Дальнѣйшимъ доказательствомъ того, что четыре водородныхъ атома присоединяется къ одному бензольному ядру, состоитъ въ томъ, что тетрагидросоединеніе неспособно присоединять бромъ. Если бы въ каждое ядро вошли два водородныхъ атома, то получилось бы вещество съ двойными связями, которое должно было бы моментально присоединять бромъ. Поэтому названное тетрагидросоединеніе должно разсматриваться

как бензолъ, который имѣетъ предѣльную боковую цѣпь $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-$, присоединенную къ двумъ углероднымъ атомамъ, стоящимъ въ ортоположеніи.

α -нафтиламинъ также способенъ восстанавливаться амловымъ спиртомъ и натріемъ. Однако получаемое при этомъ тетрагидросоединеніе рѣзко отличается отъ предыдущаго, такъ какъ у него сохранились цѣликомъ всѣ свойства ароматическихъ аминовъ; оно способно цвитироваться и не обладаетъ аммиачнымъ запахомъ. Структура этого соединенія изображается формулой I:



такъ какъ изъ того обстоятельства, что это (какъ тетрагидросоединеніе) неспособно присоединять брома, мы заключаемъ, что снова всѣ четыре водородныхъ атома вошли въ одно ядро. То же самое явленіе наблюдается въ тѣхъ соединеніяхъ, которыя не содержатъ амидогруппы. За это прежде всего говоритъ то обстоятельство, что продуктъ восстановления цѣликомъ удерживаетъ характеръ ароматическаго амина, и, во-вторыхъ, что при окисленіи хамелеонное кольцо, содержащее группу NH_2 , отпадаетъ, при чемъ получается адипиновая кислота II.

Слѣдовательно, тетрагидро- α -нафтиламинъ долженъ рассматриваться, какъ анилинъ, въ которомъ предѣльная боковая цѣпь



имѣетъ въ нѣдрахъ присоединеніи къ углероднымъ атомамъ, стоящимъ въ ортоположеніи.

II. Антраценъ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

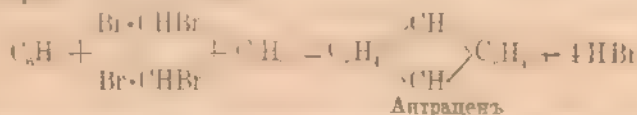
389. Небольшія количества антрацена содержатся въ каменноугольной смолѣ. Данныя о количествахъ его колеблются между 0,25—0,45%. Онъ представляетъ собой пригодную матеріалъ для получения важнаго пигмента—ализарина.

Антраценъ получается изъ антраценоваго масла (277), которое дальнейшей фракціонной перегонкѣ даетъ такъ называемый 50%-ный или очищенный антраценъ, послѣдній смѣшивается съ позолотомъ въ отношеніи 3:1 и перегоняется въ лабораторіяхъ ретортъ. При этомъ выдѣлать съ другими примѣсями изъ антрацена удаются также и

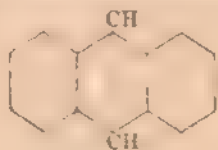
карбонил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ группы содержится въ значительных количествах въ сыром антраценѣ, то при этой обработкѣ превращается въ четвертое валентное соединеніе $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ (бензидия), состоятъ почти целикомъ изъ антраценъ и бензидия, которые могутъ быть раздѣлены при помощи гексана. Въ растворе антраценъ въ эфирѣ легко отдѣляется перекристаллизацией изъ бензола.

Онъ кристаллизуется въ желтыхъ, съ зеленоватымъ оттенкомъ, съ красноватымъ флюидомъ и хорошо растворимъ въ бензолѣ при 243°, кипитъ въ 360°. Антраценъ легко растворимъ въ бензолѣ и трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. При реакціи антрацена съ бромомъ даетъ соединеніе $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$ ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$), $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2$.

Извѣстны также нѣкоторые производныя антрацена, которые даются представленіемъ его структуры. Особенно хороши въ этомъ отношеніи открытій А. и Шюнемана, которые, действуя на бензолъ съ тетрабромидомъ и хлорнымъ алюминіемъ:

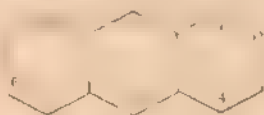


Онъ показываетъ что антраценъ состоитъ изъ двухъ бензольныхъ ядеръ, связанныхъ между собою группою C_6H_5 . Эта группа соединяется съ обоими бензольными ядрами по ортоположеніямъ (см. гл. 391), такъ что структура антрацена изображена схемѣ:



Антраценъ.

Согласно этой структурной формулѣ, слѣдуетъ теоретически возможнымъ изомерныхъ производныхъ антрацена очень много. Уже ортозамещенныхъ возможно три. Изъ слѣдующихъ нумерами атомы въ бензольныхъ группахъ:



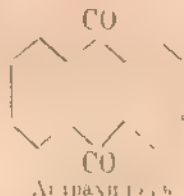
группы замѣщая 1—4—5—8, 2—3—6—7 и 9—10. Число изомерныхъ производныхъ въ одинаковыхъ группахъ замѣщенія достигаетъ уже пятнадцати и т. д.

Из этого громадного количества измерений получены относительно немногие, но все же количество пятитых производных антрацена очень велико.

Определение положения групп замещения производится так же, как и у нафталина и здесь изучение процессов окисления играет большую роль.

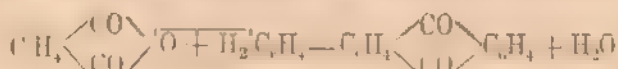
Продукты замещения

390 Важнейшим производным антрацена является антрахинон $C_{14}H_{10}O_2$, получаемый при окислении антрацена азотной и хромовой кислотами и т. д. Он образуется так, точно, что при обработке азотной кислотой антрацен не нитрируется, а только окисляется в антрахинон. Структурная формула его:

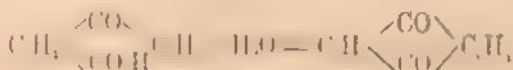


что видно из следующих фактов.

Антрахинон получается из фталевого ангидрида и бензола при действии восстановляющих средств, как хлорный алюминий

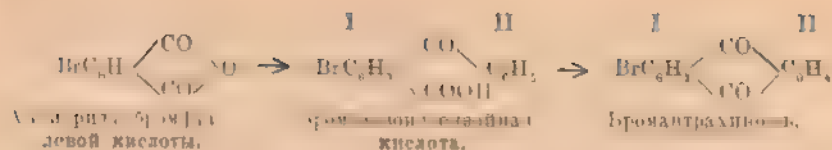


Реакция протекает двояким, причем с одной стороны образуется оксид бензойная кислота $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} OH$, которая затем отщепляет воду и переходит в антрахинон:

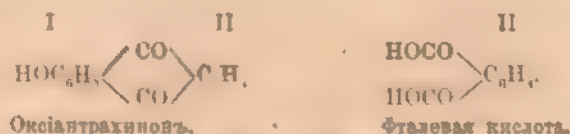


391. Показано, что при окислении антрахинона азотной кислотой образуются окисленные производные антрахинона, которые можно считать выше рассмотренные продукты. Это указывает на то, что самым трудным является приписать к окислению одно из бензольных ядер окисляется в бензойную кислоту, другая замещена, которая служит для нас указательным, которое при этом не играет роли.

Антрахинон фталевой кислоты с помощью хлорного железа и хлористого железа при обработке хлорным алюминием и в результате образуют бензойную кислоту, которая отщепляет воду и переходит в антрахинон.



В этом соединении содержится еще одно I-групповое и I-групповое, которое содержится в молекуле. Если сжечь, образуется оксид азота, который в присутствии воды образует азотную кислоту. При нагревании с азотной кислотой до 160° происходит окисление до азотной кислоты, превращаясь в азотную кислоту. В этом соединении I-групповое азотной кислоты превращается в азотную кислоту. В этом соединении I-групповое азотной кислоты превращается в азотную кислоту. В этом соединении I-групповое азотной кислоты превращается в азотную кислоту.



Данная для антрахинона структурная формула допускает возможность только двух однозамещенных продуктов. Это было констатировано и в действительности, в чем данная формула получила дальнейшее подтверждение.

392 Антрахинон образует ромбические желтые кристаллы, плавящиеся при 277° при высшей температуре он очень легко возгорается в виде длинных стробеловидного цвета нить. Он представляет собою очень стойкое соединение, очень трудно реагирующее с окислителями, напр., концентрированными серной и азотной кислотами.

Название антрахинон неверно по существу, поскольку это соединение не обладает собственно свойствами хинонов, как, напр., летучесть, высокая температура, резкий запах и т. д. Напротив, антрахинон обладает больше характером кетона при сжигании с фидом, как он дает бензойную кислоту, с гидроксидом образует оксим. При нагревании с цинковой пылью и натриевым щелочком

получается оксид антрахинона $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, который, в щелочных растворах, кислородом воздуха снова превращается в антрахинон.

Он растворяется в жирных маслах, с интенсивными кроваво-красными пятнами.

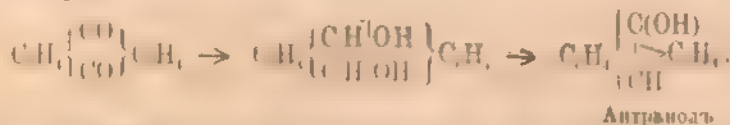
Названия, что о-войска оксид антрахинона представляет собою чувствительный реактив на антрахинон. Если при нагревании с цинковой пылью и натриевым щелочком, при чем получается кроваво-красный раствор, обезжелезивающий при высушивании на воздухе.

При сильном окислении кислородом воздуха более активный 309, и антрахинон образует оксид антрахинона, который в щелочных растворах

количеству воды तथा она образует антрахинон кислоту, а 1 мол. потребленного кислорода образуется 1 мол. H_2O_2 .

При восстановлении оловом и содовой кислотой антрахинон (соединение) (1011)

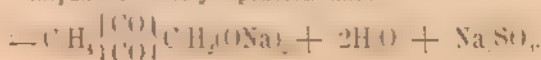
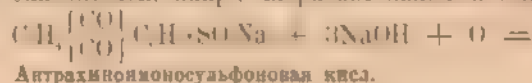
ходит в антраноль $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ вещество слабо фенольного характера, так как оно трудно растворяется в холодных жидкостях и легко растворяется в них при кипячении. Можно предположить, что оно образуется отщеплением воды из образовавшегося первоначально двухатомного спирта:



При еще более сильном восстановлении напр., при перетекании антрахинона над цинковой пылью получается антрацен.

393 Важнейшим производным антрахинона является 1:2-диоксисоединение, которое носит название алizarина. Раньше этот высоколиппный краевый устойчивый пигмент добывался фабричным путем из корня марены, в котором содержится глюкозид, руберитриновая кислота $C_{14}H_8O_4$, разлагающаяся при нагревании с слабой стирной кислотой на алizarин и глюкозу. Алizarин представляет собою пигмент, известный с самых древних времен. В настоящее время он производится только искусственным путем.

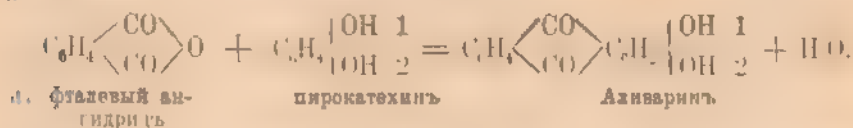
Съ этой целью антрацент при помощи двуххромовкислого натрия и стирной кислоты окисляется сначала в антрахинон. Последний нагревается съ концентрированной стирной кислотой почти до 100° , при чемъ все примѣсы сублимируются, а самъ антрахинонъ остается нетронутымъ. Для отдѣления его вся масса разбавляется водой, при этомъ все сульфокислоты переходятъ въ растворъ и отфильтровываются. Тогда очищенный антрахинонъ нагревается съ дымящейся стирной кислотой ($50-80^\circ$) до 160° , при чемъ большая часть его переходитъ въ моносульфокислоту. Натриевая соль этой кислоты плохо растворима въ водѣ и поэтому выделяется при нейтрализации раствора содой. Сплавление съ содой сульфогруппы замѣщаются обычнымъ путемъ гидроксильными; обыкновенно въ этомъ случаѣ вследствие окисления на воздухѣ получается одновременно вторая гидроксильная группа. Образование последней сильно облегчается прибавлениемъ окислителей, напр., хлорноватокислой соли.



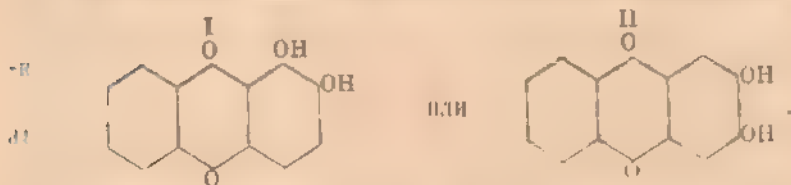
Под действием этого нагретого соединения получают элемент.

Ализарин кристаллизуется в красных ромбических игольках в точках плавления 289 и возгоняется в виде оранжевокрасных призм; в воде он почти совершенно не растворяется, в спирте растворяется слабо, образует диамид и более производное и растворяется в эфирных жидкостях. Он обладает флуоресценцией, при перетопке над никелевой палочкой возстановляется в алizarin. Этим путем Гребен и Диберманн впервые получили некоторое представление о структуре ализарина. С помощью некоторых металлов он образует неактивные, не красящие окрашенные соединения называемые «мареновыми» красками. Эти краски красятся в эти соединения, и их свойства выносятся на них гетерогенной малярной. При нагревании ализарин в раствор ализарин последним фиксируется на волокнах. Получаемая окраска зависит от примесей окиси, соединения окиси дает такую же окраску, как и фенолы, также, соединения сальциловой кислотой, соединения с окисью алюминия дают желтые окраски и применяются при нагревании в краске.

394. Строение ализарина может отчасти быть способно получения, согласно ему он должен быть производным антрахинона, остается определить только положение гидроксильных групп. Если бы группы находились в одном бензольном ядре, так как ализарин получается из пирокатехина и ангидрида фталевой кислоты при нагревании смеси их с серной кислотой до 150°. Так как гидроксильные группы в пирокатехине стоят в ортоположении, то они должны быть расположены также и в ализарине:



При этом возможны только две следующие структурные формулы:

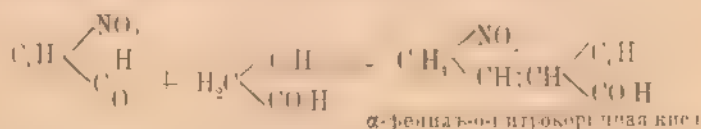


Мы можем выбирать между ними на основании данных нитрирования. Именно, при этом получаются два изомерных мононитросоединения, содержащих нитрогруппы в том же самом ядре, где находятся и гидроксилы, так как оба изомера дают при окислении фталевую кис-

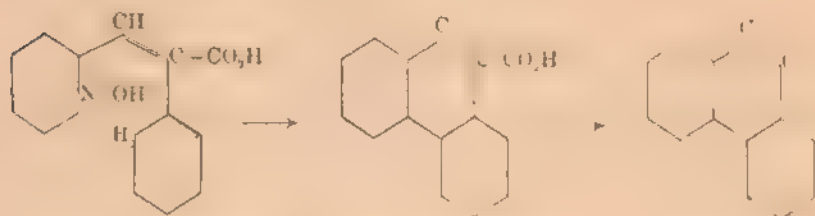
В формуле фенантрена группа —CH—CH— образует с четырьмя углеродными атомами бензильный и третий шестичленный, который однако от бензильного кольца отличается тем, что существующая в нем группа CH_2 очень легко присоединяет бром. С другой стороны группа CH— очень легко присоединяет бром и при редких окислительных процессах окисляется на ней как будто бы она представляла собою обыкновенную боковую цепь.

Упомянуты уже несколько раз фенантренихинон кристаллизуется в оранжевых илах, плавится при 211° и перегоняется без разложения. Его способность соединяться с ксеном, с флюором натрием характеризуется то как дикетон. Он не имеет запаха и не перегоняется с водяным паром.

Важным синтез фенантрена и его производных открыл Шюррром. При помощи реакции Пюркина (319) он сначала конденсировал о-нитробензальдегид с фенилуксусной кислотой:



Соответствующие амидокислоты, полученные восстановлением, катъм диазотировались при обработке порошком мѣди (313, 4) в сѣрюксеномъ растворѣ, азотъ и вода отщепились и получалась почти теоретический выходъ β фенантренакарбоновой кислоты:



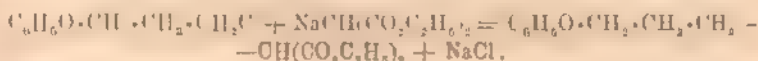
Диазо-соединение α -фенил- α -нитрокоричной кислоты

Диазотированная α -фенил- α -нитрокоричная кислота

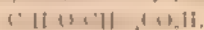
β -Фенантрень

из которой самъ фенантрень получается перегонкой, при чемъ происходит отщепление CO_2 . Если вмѣсто о-нитробензальдегида взять о-нитрованилдиметилэфиръ I, то получается фенантрень съ двумя группами CH_3O (диметилморфолъ) II, который можетъ быть полученъ и разложениемъ морфина (см. п. 418):

Г-хлоропропилетиловый эфир $C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(H_2)OC_2H_5$ при хлорировании в триметиле свинчатоматыи заставляет реагировать с натрием следующие уравнения:

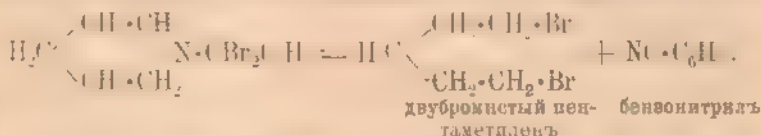


При смешивании обоих эфиров получается кристаллическое вещество, которое при нагревании в вакууме разлагается на этиловую и пропилетиловую кислоты:



Важнейшее значение имеет реакция, заключающаяся в превращении эфиров в спирты, которую можно осуществить посредством последовательного введения в реакцию воды. Наконец, в этом амиде, который трудно замедляется хлором при нагревании его с соляной кислотой.

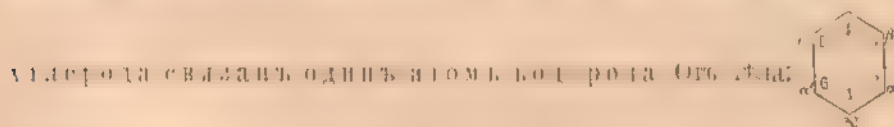
Этот синтез пиридинов еще расширяем, пиридина, причем получаем дигалогениды и, наконец, Фетль Брауэр, обработав сначала бензилхлоридом $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot H$ иодобромистыми фосфорами PI_3 и PBr_3 , при чем в каждом атоме фосфора замещены двумя атомами хлора, — получил пиридин, но в уменьшенном количестве, этого бромидаты в шесть раз дороже, поэтому предлагается следующее уравнение.



Важнейшее значение имеет синтез дигалогенидов, состав которых легко получаемых, что очень важно для многих синтезов.

Так как пиридин легко восстанавливается натрием и спиртом в пиперидин, и, наоборот, пиперидин легко окисляется в пиридин, следовательно, то мы должны допустить, что пиридин содержит такую же замкнутую цепь, как и пиперидин, т. е. кольцо из пяти атомов углерода и одного азота. Значит легко полагать, что у атома азота в пиридине есть водородный атом, так как в то время, как пиперидин обладает характером вторичного амина (снаружи), имеет нитроприсоединение, пиридин представляет собою третичный амин, мы уже видели, что он присоединяет водистый метил в этом продукт присоединения (как и в водородном аммоний) тоже при действии влажной окисью серебра замещается гидроксилью.

Большинство изомерных продуктов замещения и сдвига, как для бензола, приводит к заключению, что с каждым атомом



можно ожидать три однозамещенных продукта, именно 2, 3 и 4.

Затѣмъ можно допустить образование шести производныхъ съ одинаковыми группами, именно $2:3 = 6:6$; $3:4 = 5:4$; $2:4 = 6:4$; $2:6$; $3:5$ и $2:5 = 6:3$. Данное подтверждается опытом. Близкое сходство бензола съ пиридиномъ видно изъ съдѣющаго окислителя у пиридина, какъ и у бензола, дѣйствующихъ только на боковыя цѣпи при дѣйстви едкой кислоты оба вещества даютъ сульфокислоты, которыя при сжиганіи съ 4 цѣпью казы переходятъ въ гидроксилиныя соединения, при натрѣваніи съ щелочными катионами въ цѣпистыя соединения. Гидроксилиныя производныя пиридина обладаютъ характеромъ феноловъ, они даютъ, напр., характерное окрашиваніе съ хлорнымъ жѣлѣзомъ. Поэтому структура пиридина должна быть совершенно аналогична структурѣ бензола.

Пиридинъ долженъ разсматриваться, какъ бензолъ, въ которомъ одна группа СН замѣщена N.

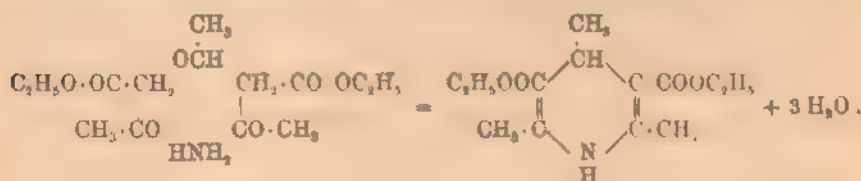
Не смотря на всѣ аналитическія свойства конечно должна существовать разница между пиридиномъ и бензоломъ такъ, напр., третичнаго амина не существуетъ.

Определение положенія различныхъ группъ въ пиридинѣ производится по тому же принципу, что и опредѣленіе ихъ въ бензолѣ: превращеніе соединенія съ неизвѣстнымъ положеніемъ боковой цѣпи въ такое, въ которомъ положеніе боковыхъ цѣпей явѣстно. Какъ основаніемъ для опредѣленія положенія, мы прежде всего пользуемся моно- и дикарбоновыми кислотами. Какъ опредѣляется положеніе карбоксильной группы въ первой кислотѣ, было уже указано при ея разсмотрѣніи.

Гомологи пиридина.

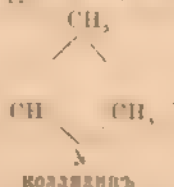
398. Гомологами пиридина являются метилпиридины или пиколіны, диметилпиридины или лугидины и триметилпиридины или коллидины. Многія изъ этихъ соединений получаются синтетически болѣе или менѣе сложнымъ путемъ. Такъ напр., β -пиколінь получается при перегонкѣ акролеинаммиака (**147**), коллидинъ изъ кротоноваго альдегидаммиака. На этихъ реакціяхъ покоится также и образованіе пиридина и его гомологовъ при сухой перегонкѣ костей. Содержащійся въ послѣднихъ жиръ даетъ при нагреваніи акролеинъ, который затѣмъ съ получающимся изъ бѣлковъ аммиакомъ образуетъ пиридиновые основанія.

Важный синтезъ пиридина, открытый Гаттшемомъ. Онъ состоитъ въ конденсациі уксуснаго альдегидаммиака съ ацетоуксуснаго. Формула:



Дигидроколлидиндикарбоновый эфиръ

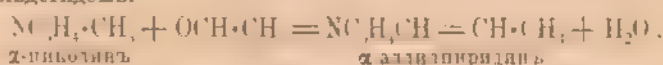
При окислении получается продукт азотистой кислоты оба атома водорода в группах (Н и NH) отпадают и получается фракция коллоидной карбоновой кислоты. Последний образуют, этилами кали и калиевую соль перемешать с ивонией при чем карбоксильная группа отщепляется и получается коллоид



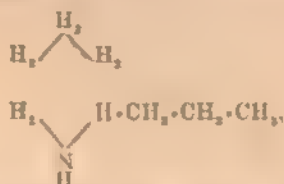
Так как при этой реакции с одной стороны вышло ацетил ацетила можно считать две ацетиды, а с другой вышло ацетон у ацетона фракция другая та же кислота то этот синтез дает возможность получать соли во количестве производных пиридина.

Исходя из пиридина, можно получать разные гомологи его присоединением к пиридину предельного йодопроизводного и нагреванием полученного продукта присоединения до 300°. Предельный радикал, присоединяющийся сначала к азоту, переходит к углероду. Этот процесс напоминает образование толуидина при нагревании до высокой температуры солянокислого метиламина (295).

399 Большой теоретический интерес представляет α -алилпиридинъ, полученный Ладенбургомъ конденсацией α пиколлина с ацетальдегидомъ:



Съ помощью этого вещества Ладенбургу удалось впервые получить синтетическимъ путемъ естественный алкалоид, конинъ (C₁₁H₁₃N). Восстановлениемъ алилпиридина при помощи натрия в кипящемъ спирте получался α -пропилпиридинъ



который—какъ и въ вещества, полученные синтетически изъ подфетельного материала—оптически не дѣятеленъ. Однако фракционной кристаллизацией виннокислой соли его удалось разделить на право- и лѣвоверчающія соединения, изъ которыхъ послѣднее оказалось изокоининомъ, превращающимся при нагревании до 200—300 въ изомеръ, который совершенно идентиченъ съ естественнымъ коининомъ. Ладенбургу относить различие между коининомъ и изокоининомъ на счетъ асимметрии атома азота.

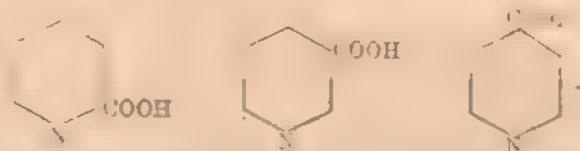
При разсматривании формулы конина види́м, что оба соединя́ют асимметричный атомъ углерода именно тотъ, который связанъ съ пропионой группой. γ -пропиоинеридинъ не содержитъ асимметричнаго атома углерода, а следовательно, не можетъ быть оптически дѣляемымъ. Напротивъ, β -пропиоинеридинъ можетъ быть оптически дѣляемымъ. Однако́ это положеніе пропионой группы не соответствуетъ тому обстоятельству, что дѣйствъ, при сжиганіи, вырѣдѣнн съ водородомъ и кислотою разлагается на аммиакъ и формалины октанъ тогда какъ β - и γ -пропиоинеридины должны были бы дать при этомъ октанъ съ боковой цепью.

Дѣйствъ, конинъ сжигаютъ въ водѣ, оставшей послѣ сжиганія $C_5H_{10}ON$. По дѣлу въ водѣ онъ даетъ такую же кислоту, которую даетъ одна молекула $C_5H_{10}ON$ въ водѣ. Но въ водѣ онъ даетъ кислоту $C_5H_{10}ON$ и пиридинъ C_5H_5N . При сжиганіи конина въ водѣ мы имѣемъ, какъ въ $C_5H_{10}ON$, ацилъ типичной кислоты, который явля́ется ацидомъ C_5H_5N и $C_5H_{10}ON$ и пиридина $C_5H_{10}N$: $C_5H_{10}N \cdot C_{12}H_9O_8$.

Получивъ ацилъ конина, мы имѣемъ въ то же время кислоту C_5H_5N , которая, въ водѣ, даетъ пиридинъ. Если же конинъ сжигаютъ въ водѣ, то онъ даетъ пиридинъ и кислоту C_5H_5N .

Пиридинкарбоновые кислоты

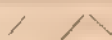
400. Бѣлыя кристаллическія пиридинкарбоновые кислоты, пикотиновая (α), никотиновая (β) и пик. никотинъвая (γ).



Опредѣленіе вѣдимаго положенія атома азота и карбоксильной группы имѣетъ большое значеніе для пиридиноваго ряда. Оно можетъ быть произведено слѣдующимъ образомъ:

При окисленіи конина, боковая цепь, которая стоитъ въ α -положеніи, получается какъ ацилъ конина, никотиновая кислота. Тогда какъ пропионая группа превращается въ карбоксильную, при соединеніи атома азота, который находится въ конинѣ. Следовательно, никотиновая кислота представляетъ собою α -карбоксильную кислоту.

Никотиновая кислота окисляется 2-кислотой (405) будетъ



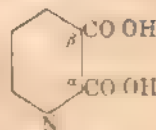
показано, что хинининъ имѣетъ формулу



считаться какъ нафталинъ, въ которомъ α -группа CH замѣнена N.

При окислении хинолиний даёт пиридинкарбонсоединения

и элиновую, которая неминуемо должна иметь структуру



При нагревании она легко отдаёт 1 моль CO_2 и превращается в пиридиновую кислоту. Так как вводимая кислота есть α -кислота, то пиридиновая кислота может быть только β -кислотой, а для β -кислот пиридиновой кислоты остается только γ -строение.

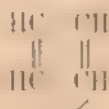
Пиридинокарбонильные кислоты получают из бензола с помощью пиридина. Они представляют собой кристаллические тела, проявляющие одновременно кислотные и основные свойства. Основности их проявляется в том, что они образуют соли с кислотами, а также дают двойные соли с хлорной и азотной. Хлорной кислотой и т. д. С другой стороны их кислотный характер проявляется в образовании солей с основаниями. Мелкие соли этих кислот иногда употребляют для отделения последних друг от друга.

Пиридиновая кислота отличается от своих изомеров двумя свойствами: при нагревании она легко отдаёт CO_2 (образуя пиридин), чем другие, и даёт с солями калия и железа желто-красное окрашивание. Обе эти реакции даёт и хинолиновая кислота, откуда можно заключить, что реакции эти характерны для кислот с карбоксильной группой в α -положении.

401. Пиридин можно произвести от бензола, представив в последнем одну группу CH замещенной N . Но существуют и такие соединения с замещенными в бензоле, в которых две группы CH замещены аналогичным способом, напр. хлором, группой NH или S . Веществами такого рода являются фурфураль $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, пирроль $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ и тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. И в этих соединениях проявляется еще довольно ясно характер ароматических соединений, особенно у тиофена.

II. Фурфураль $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

Самый фурфураль (только бензил В.) не имеет особенного значения, но два его продукта замещения заслуживают более обстоятельного рассмотрения.



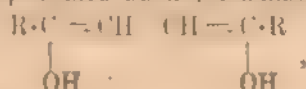
Для фурфурана принимают также образную формулу:

(1)

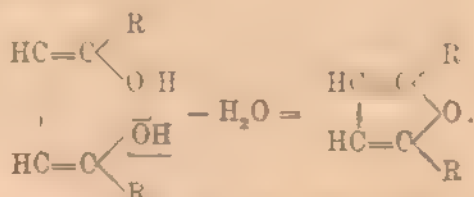
Формула эта основывается на аналоге, которую проявляют некоторые производные фурфурана, именно фурфурол (см. ниже) с соответ-

ствующими производными бензола, и затем на том, что кислородный атомъ въ нѣмъ соединенъ такимъ же образомъ, какъ въ окиси этилена. Именно, фурфураль не выделяетъ водорода при дѣйствіи металлическаго натрія, а следовательно, не содержитъ гидроксильной группы, и не вступаетъ въ реакцію съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ, что указываетъ на отсутствие карбонильной группы.

Производная фурфурана получаютъ изъ diketоновъ, 1,4- $R \cdot C(=O) \cdot C(=O) \cdot R$, при обработкѣ послѣднихъ водоотнимающими средствами (хлорный ацетиъ). Эту реакцію можно себѣ представить такимъ образомъ,



которая отщепляетъ воду:

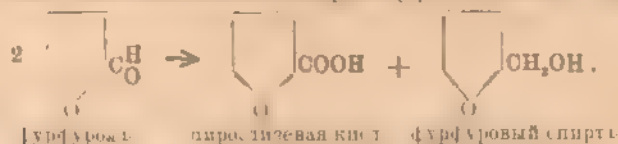


Такимъ образомъ получается α, α' -замѣшенные производные фурфурана, атомы углерода въ которомъ обозначаются, какъ показано ниже:

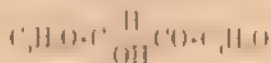


Такимъ образомъ этимъ синтезомъ показывается одновременно и структура производныхъ фурфурана.

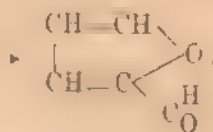
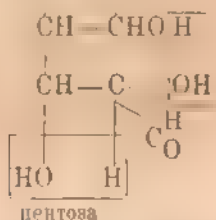
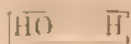
Важнѣйшими производными фурфурана являются фурфуролъ $C_4H_3O \cdot C(=O)H$ и пироглизиновая кислота $C_4H_3O \cdot C(=O)OH$. Оба соединения известны уже давно; уже упоминаемое образование фурфурола изъ пентолъ (221) служитъ способомъ его получения. Фурфуролъ имѣетъ все свойства ароматическихъ альдегидовъ, такъ напр. при обработкѣ спиртовымъ растворомъ феналамина онъ даетъ 1 мол. соответствующей, пироглизиновой, кислоты и 1 мол. соответствующаго спирта-фурфуролола, $C_4H_3O \cdot CH_2OH$:



Съ амміакомъ фурфураль образуетъ аналогичное гидробензимидаз (309) соединение, фурфураламинъ $(C_4H_4O)_2N$ и какъ и въ бензойномъ альдегидѣ при конденсирующемъ дѣйствиіи щелочнаго калия получается бензонинъ такъ же и фурфураль даетъ аналогично построенный фуронинъ



Отсюда видно, что между обоими этими соединениями аналогия очень велика. α -строение фурфурала доказывается между прочимъ его образованіемъ изъ пентозы, при чемъ течение этой реакціи можно представить собою слѣдующимъ образомъ:

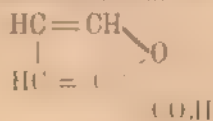


фурфураль

и съ при этомъ происходитъ отщепленіе трехъ молекулъ воды подъ вліяніемъ щелочной или сильной кислоты. Фурфураль представляетъ собою безцвѣтную маслянистую жидкость съ приятнымъ запахомъ и точкой кипѣнія 162° . Реактивъ на фурфураль уже данъ (221).

При охлажденіи первая кристаллы, какъ показывается на нѣкнше, составляютъ сухой веретонкообразный кристаллы (222 б). Кроме того еще можетъ быть получена маслянистая фурфуролъ при помощи окиси серебра. Она представляетъ собою кристаллическое тѣло, плавится при 132° и легко возгоняется и растворяется въ горячей водѣ. При нагрѣваніи въ запечатанной трубкѣ до 275° она дѣлится на маслянистую и фурфураль.

Пироглиевая кислота почти совсѣмъ не имѣетъ характера ароматическихъ кислотъ по своимъ свойствамъ, она можетъ быть сравнена не съ бензойной, а скорѣе съ непредѣльными жирными кислотами. Напр. она легко отдѣляется, почти моментально обесцвѣчиваетъ спиртовый растворъ хмелевонна и очень легко приокисляется четырьмя атомами брома. Слѣдовательно, судя по этимъ реакціямъ, у гликоновыхъ кислотъ нѣтъ свойствъ ароматическихъ кислотъ, и потому мы должны принять для нея структурную формулу, содержащую двѣ двойныя связи:



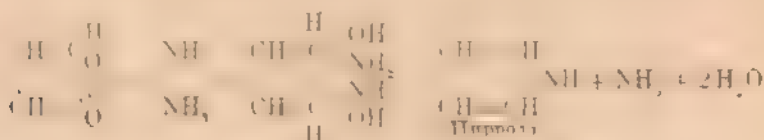
III. Пирроль C_4H_4N .

402 Пирроль является пятичленным азот-гетероциклических соединений с пятью атомами. В природе встречается много веществ, содержащих ядро пиррола, между прочими пигменты крови, хлорофиллы и некоторые алкалоиды напр. кофеин. Производство пиррола найдено также и в продуктах расщепления белков.

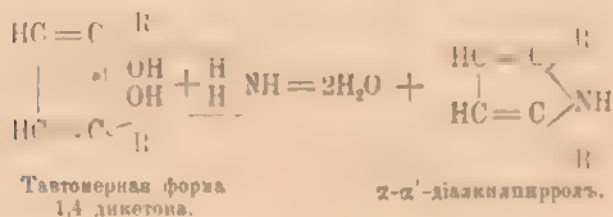
Пирроль содержится в воюющем животном масле, масле Диттеля именно тогда, когда последнее получено из обезжиренных костей. Поверх этого масла находится между $120 - 131^\circ$, идет на получение пиррола. Обработывая этот роент, крист. кислотой удаляют пиридиновые основания и различное количество свободяются от нитрилов; после этого, обертывая этот вых, рвается с азотистым металлическим калом. При этом образуется кативное соединение пиррола $C_4H_4N^+K$, которое окисляется при мытьем эфиром и дает белый пирроль при прибавлении воды.

Пирроль представляет собой бесцветную жидкость, немного легче воды, он кипит при 131° и будет выставлен на свет, быстро окрашивается в бурый цвет. Это пары окрашивают смоченную соляной кислотой сосновую стружку в фиолетово-красный цвет вследствие образования краснато-пурпурового пигмента эта реакция является характерной для всех производных пиррола.

Пирроль может быть получен синтетически при обработке водородид янтарной кислоты аммиаком:



Его гомологи могут быть получены из дикетонов 1,4 и аммиака



При замещении производных пиррола пользуются указанным ниже способом обозначения метильных групп, замещающих



или



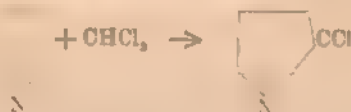
Структура пиррола выводится на основании данных способов образования. Нужно было бы ожидать, что тело имбующее такую формулу может давать соли съ кислотами но его основныя свойства не имбуют возможности проявиться вследствие той легкости, съ которой онъ осмолняется подъ действиемъ к-тотъ. Вездѣ гдѣ это не успѣло, также получимъ и сульфокислоты пиррола, какъ не удается получить и его нитропроизводныхъ при действии азотной кислоты. Однако нитропроизводныя пиррола получаютъ косвеннымъ путемъ.

Аналогия пиррола съ ароматическими соединениями проявляется между прочимъ на его способности къ гомондмъ, съ которыми онъ даетъ продукты замѣщания, но не даетъ продуктъ въ присоединения, что было бы въ томъ случаѣ, если бы онъ представлялъ собою чистое алифатическое непредѣльное соединение. Замѣчительно сходство свойствъ пиррола съ свойствами антрацена и особенно фенола. Что касается антрацена, то слѣдуетъ отмѣтить легкое превращеніе N-метилпиррола въ α -метилантроль.

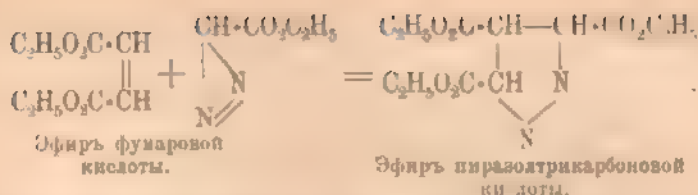


превращеніе, происходящее изъ и превращеніе метиланилина въ тотулинъ (295), при натрѣзненіи. Аналогия съ феноломъ проявляется при обработкѣ капеваго производнаго пиррола азлоскислотой, при чемъ получается α -пирролкарбоновая кислота, точно такъ же, какъ изъ фенолята натрія и азлоскислоты получается салициловая кислота. Кромѣ того, пирроль, какъ и феноль, можетъ соединяться съ хлористымъ бензолъсоединеніемъ, при чемъ отщепляется HCl (314).

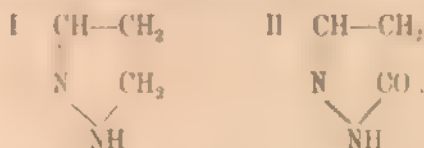
Очень интересная реакция происходитъ при смѣшиваніи пиррола съ хлорформомъ въ присутствіи атомоны натрія. Углеродный атомъ хлорформа входитъ при этомъ между двумя углеродными атомами конца пиррола, при чемъ получается β хлорпирроль.



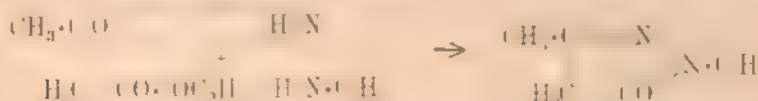
При дѣйствіи динксовой пыли и хлорной соляной кислоты пирроль возмѣщивается въ соединеніе C_4H_5N содержащее двумя атомами водорода больше. Это вещество, свѣтлѣющее при 31°, названо пирролиномъ. Оно, какъ продуктъ частичнаго восстановленія ароматическаго соединенія,



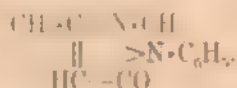
Пиравалинъ (I) получается при действии гидразина на акролеинъ, действием брома онъ превращается въ пиразоль. Казенное производное его представляет собою пиразолонъ (II).



Производныя послѣдняго получаютъ очень легко при действии фенилгидразина на ацетоуксусный эфиръ:



Следовательно при этомъ получается фенилметиленпиразолонъ. Аналогичная конденсація происходитъ при действии метилфенилгидразина $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{H}$ на ацетоуксусный эфиръ, при этомъ получаются фенилдиметилпиразолонъ:



Это производное представляет собою открытый фуорромъ, и вступаетъ въ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$, тогда получается съоединенная кислота, которая находится втѣсномъ примѣсении въ медицинъ, казнь, триновидиуретическое средство. Она кристаллизуется въ безвѣдныхъ чешуйкахъ, плавится при 113° и не теряетъ своей разложенія. Она легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, водные растворы окрашиваются хлоридомъ желтымъ краснымъ и азотистою кислотой въ голубовато-розовую окраску.

Салициринъ, въведенный въ медицинъ подъ названіемъ Ругазолупинъ ренхидиетрихидатъ, представляет собою соединеніе антипирина съ салициловой кислотой.

Кроме описанныхъ родственныхъ системъ, существуютъ еще много другихъ лекарственныхъ, такъ и питательныхъ, но на нихъ мы не можемъ здѣсь останавливаться.

Соединение бензольныхъ ядеръ съ гетероциклическими ядрами

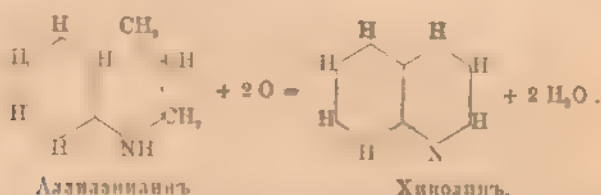
При соединении этого ряда нужо рассмотреть только три соединения: пихинолинъ, и индолъ. Обаими первыми соединениями ретветены болъшее число атаконидовъ индолъ же важенъ потому, что онъ близокъ къ индиго.

1. Хинолинъ C_8H_7N .

405 Хинолинъ находится въ каменноугольной смоле и древесномъ масле, но изъ обоихъ его трудно получить въ совершенно чистомъ видѣ. Онъ представляетъ обую бесцветную жидкость съ сильнымъ лучепреломлениемъ и своеобразнымъ запахомъ, точка кипѣнія 236° , уд. вѣс. 1.1081 при 0. Онъ обладаетъ характеромъ *четырёхъзамѣщенного анилина*, и слѣдовательно не имѣетъ водорода а атома.

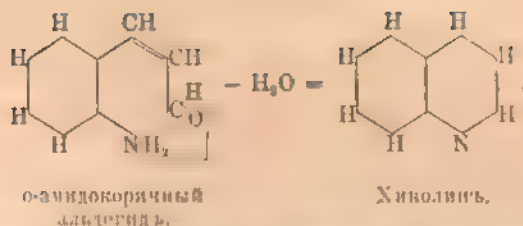
Съ кислотами хинолинъ даётъ кристаллическія соли (двухромовая кислотная соль его $C_8H_6N.H_2SO_4$ трудно растворима въ водѣ).

Хинолинъ можетъ быть полученъ различными способами, которые даютъ представление о его структурѣ. Впервые онъ былъ полученъ Книгеномъ при пропускании паровъ этиланилина надъ раскалённою окисью свинца:

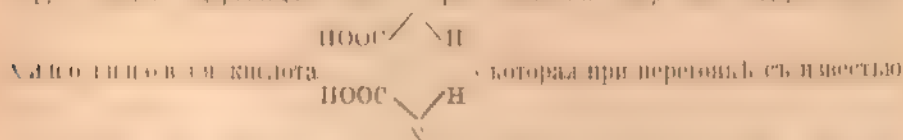


Синтезъ Сюррау, состоятъ въ томъ, что смесь анилина, глицерина и серной кислоты нагревается въ присутствіи вѣпробензола. Вслѣдствіе водоотнимающаго дѣйствія серной кислоты изъ глицерина получается акролеинъ, который соединяется съ анилиномъ въ акролеинъанилинъ $C_6H_5N-CH=CH-CH=CH$ омы такіе дѣйствіе, которое при снѣтѣ. Конингса производится окисью свинца, достигается такъ при помѣщи вѣпробензола, вѣпробензола можно употребить также мышьяковую кислоту.

Другой синтезъ, названный Бакедомъ и Дреселемъ, даётъ намъ ясное представление о структурѣ хинолина, онъ состоитъ въ окислѣнии ортонитрокоричнаго альдегида при этомъ сначала получается ортоамидосоединение, водороды амидной группы котораго реагируютъ съ кислородомъ альдегидной группы



Этот синтезъ показываетъ, что хинолинъ представляетъ собою орто-приводное осязала, следовательно остается только определить структуру кольца, содержащаго азотъ. При окислении получается двухосновная

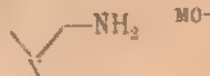


даетъ тридцать. Поэтому несомненно, что хинолинъ содержитъ одно бензольное и одно пиридиновое ядро, которыя имѣютъ два общихъ углеродныхъ атома. Следовательно, хинолинъ представляетъ собою нафталинъ, въ которомъ группа $\alpha\text{-CH}$ замѣщена N.

Число изомерныхъ продуктовъ замѣщения здесь, конечно, очень велико, такъ какъ связанные съ водородомъ углеродные атомы вѣкъ отъ дѣляются другъ отъ друга по своему положенію относительно атома азота. Въсѣдствие этого возможны 7 однозамѣщенныхъ, а именно двухзамѣщенныхъ, съ одинаковыми группами замѣщения достигаютъ 21 еще болѣе количество тризамѣщенныхъ,

406 Мы рассмотримъ здесь три метода опредѣленія мѣста группы относительно опредѣленіе (361), окисленія и синтезъ Скрауна. При окислении вообще не остается бензольное ядро, тогда какъ пиридиновое ядро остается. Такимъ образомъ въ окислении мы имѣемъ способъ для опредѣленія того, какия группа замѣщенія находится въ бензольномъ и какия въ пиридиновомъ ядрахъ. Синтезъ же Скрауна является важнымъ вспомогательнымъ средствомъ, такъ какъ его можно производить не только съ простымъ анилиномъ, но и съ бензольными производными анилина, такъ напр. съ анилинами, алкилированными въ ядрѣ, нитрированными, амидофенолами и т. д. Во всѣхъ случаяхъ такимъ образомъ производныхъ хинолина группы замѣщенія также находятся въ бензольномъ ядрѣ и при орто- и паразамѣщеніяхъ анилинами также не

группы можно опредѣлить непосредственно, такъ какъ при

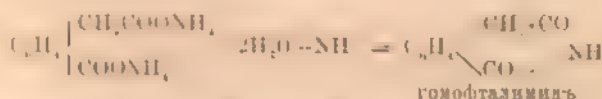


твѣржий (брокиетей) алл. Онъ представляетъ собою безвѣстную кислоту, которую задалу на химизить кишинъ, а въ 1807 г. Лавити когда онъ — учено въ твѣрдомъ видѣ, при + 11° Н въ свѣтѣ 1 абригала мы можемъ выдѣли структуру

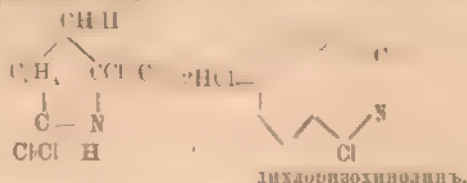
И химизма маю, измѣнъ, ахитъ, томога евал ки дѣла

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COONH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH} \end{array} \quad 2$$

аммиачный соль которой переходитъ при на грѣваніи въ гомоталяинидъ:



При слѣдованіи HCl и атома азота азотъ замѣняется двумя атомами хлора — сѣчка въ же — исключитъ существованіе двухъ ядъ въ HCl , такъ что получается дихлоризохинолизинъ:

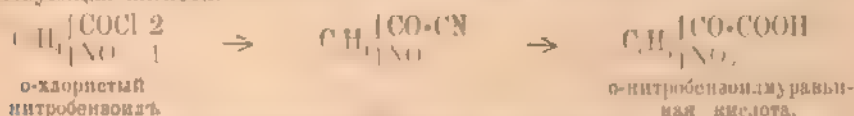


Прѣдѣль при помощи азотной кислоты и фосфора въста, овиде и въ павионіи — который такимъ образомъ получается — обиде, овиде и хлоридъ на тѣмъ, что азотъ, азотинъ, овиде и азотъ не непосредственно въ сѣчка, овиде и ядромъ.

III. Индолъ $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$.

408 О важности этого соединенія въ отношеніи его родства съ индиго уже говорилось выше. Зависимость между обоими этими соединениями видна изъ нижеслѣдующаго ряда переходовъ, открытыхъ почти исключительно Байеромъ.

При обработкѣ индиго $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ азотной кислотой получается продуктъ окисленія азатинъ $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ которая можетъ быть получена снѣдѣтвически снѣдѣтвическимъ путемъ хлористый азидобензолъ при обработкѣ его Ag_2N дасть азидинъ, снѣдѣтвическимъ, который получается соответствующая кислота:



Получаемая возстановленіемъ азидобензоила азидобензоилъ, нитра — молекулярна о-о-бензоилъ, азидобензоилъ превращается въ азидинъ.



силь поръ при помощи синтетического азота⁷. Голубое индиго при возе-
тавлении присоединяет два атома водорода и превращается въ бѣлое
индиго $C_{16}H_{10}O_N$, бѣлое кристаллическое вещество, которое раство-
ряется въ щелочахъ, т. е. обладает фенольнымъ характеромъ. Этотъ ще-
лочной растворъ при доступѣ кислорода воздуха снова превращается въ
голубое индиго по уравненію:



Если окрашиваемую ткань пропитать этимъ щелочнымъ растворомъ и вы-
ложить на воздухъ, то голубое индиго образуется непосредственно на во-
локнахъ ткани и крѣпко пристаётъ къ нимъ.

Возстановление голубого индиго въ бѣлое производится тогда, когда
нужно красить шерсть, бумагу или шелкъ, при чемъ для первыхъ двухъ
удобнѣе производить при помощи солей гидросульфитной кислоты („Норг.
Хим.“ п. 82).

Растворъ цинковой соли гидросульфитной кислоты разбавляется из-
вестнымъ количествомъ воды, при чемъ выпадаетъ гидратъ окиси цинка,
а растворъ гидросульфитной кислоты атомъ за атомъ съ водою индиго
соединяется до 60. Въ несколько минутъ получается сильно концен-
трированный цинковой растворъ бѣлаго индиго, который разбавляютъ на-
сколько нужно водою.

Алкалоиды.

410. Во многихъ растенияхъ находятся особые вещества, об-
ладающія основными свойствами, и обладающія имѣющими чрезвычайно
сложнымъ составъ. Имѣя свойство сильно алкалоидны, это вещество
ведетъ свое начало еще отъ IX вѣка, когда Галенъ, въ общемъ назва-
ніи растеній называя кислоту, было дано названіемъ, въ русск. яз. галенъ,
составъ которыхъ былъ неизвѣстенъ.

Эти кислоты можно отнести къ различнымъ классамъ соединений
сложныхъ, или ароматическихъ, или минеральныхъ кислотъ,
точно такъ же было доказано и для алкалоидовъ, что они имѣютъ предста-
вительныхъ принадлежатъ къ различнымъ классамъ. Однако болѣе важно
изъ нихъ можно отнести къ являющимся (алкалоиды или ионизированы) и
только небольшое количество ихъ относится къ алифатическому ряду. Изъ
которыхъ изъ послѣднихъ были описаны раньше наир., бетанинъ, муска-
ринъ, хоинъ, кофенинъ и теоброминъ. Здѣсь мы рассмотримъ нѣсколько
бѣлыхъ только нѣкоторые изъ этихъ алкалоидовъ, которые являются про-
изводными пиридина.

редѣлить обычнымъ путемъ сирѣ помощью хлорангидридовъ кислотъ или ангидрида уксусной кислоты). При сухой перегонкѣ или нагреваніи съ цинковой пылью часто получаются замѣненные пиридины.

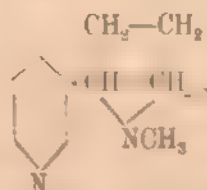
Структура многихъ алкалоидовъ, вѣдѣние ихъ крайне сложнаго состава, еще не могла быть выяснена, а вѣдѣние этого пока не возможна на ихъ рациональная классификація.

412. Полученіе алкалоидовъ изъ растений производится по большей части слѣдующимъ образомъ: мелко нафѣланные части растений помещаются въ короткообразный сосудъ, нижнее отверстие котораго затыкается кускомъ стеклянн. ваты или корнн; затѣмъ струйки обливаются и дкисленной водою, которая медленно просачивается черезъ толстый слой экстраируемаго вещества и стекаетъ по каплямъ черезъ нижнее отверстие. Обыкновенно одновременно съ алкалоидами въ растворъ переходятъ пигменты, углеводы, неорганическія соли и т. д. Если алкалоидъ летучъ или трудно растворимъ, то кислоту можно сдѣлать щелочной и въ первомъ случаѣ отогнать алкалоидъ съ водянымъ паромъ, а во второмъ отдѣлить фильтрованиемъ. По большей части для дальнѣйшей очистки приходится примѣнять многократную перекристаллизацию самого алкалоида или какою-нибудь его соли.

Отдѣльные алкалоиды.

413. Конининъ $C_{17}H_{23}N$ (вѣдѣние этого соединения было уже описано (398)). Конининъ находится въ болиголовѣ (*Conium maculatum*). Онъ представляетъ собою бѣдѣвѣтвую жидкость съ точкой кипѣнія 167° , мало растворимую въ водѣ и очень ядовитую. Конининъ обладаетъ неприятнымъ одуряющимъ запахомъ и острымъ вкусомъ.

414. Никотинъ $C_{10}H_{11}N$ содержится въ листьяхъ и стебляхъ табака связаннымъ съ яблочной и лимонной кислотами. Онъ представляетъ собою маслянистую бѣдѣвѣтвую жидкость, вращающую пл. пол. вѣдѣво, легко растворимъ въ водѣ и запахъ табакомъ. Запахъ связиспритотокенн. лнко препарата торжѣсто слабѣе пѣдѣмъ, а старика точка кипѣнія 240° , оченн ядовитъ, на воздухѣ бурѣетъ. Теперь никотину приписываютъ слѣдующую формулу:



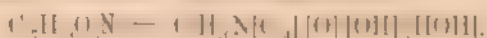
т. е. полагають, что онъ состоитъ изъ одноциклическаго ядра пиррола съ метильной группой и изъ втораго замѣдѣнного ядра пиррола.

417 Кокаин $C_{17}H_{19}O_4N$ В листьях кока (Euphonylon coco) содержится небольшое количество алкалоидов, между которыми наиболее известно кокаин. Так как он служит для вызывания местной временной анестезии. Он кристаллический, легко растворяется в спирте и плавит при 98° . При нагревании с крепкими кислотами отщепляются одна бензильная и одна метильная группы и получается экгонин $C_{15}H_{17}O_4N$. Поэтому кокаину можно приписать формулу: $C_{17}H_{19}O_4N \left\{ \begin{array}{l} OC(Ph) \\ COOCH_3 \end{array} \right.$.

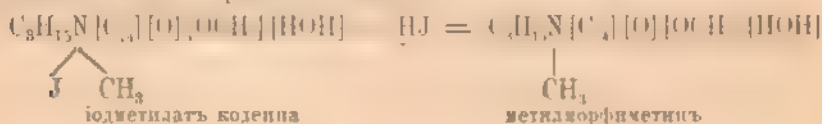
Кокаин может быть получен введением бензильной и метильной групп в экгонин.

418 Морфин $C_{17}H_{19}O_4N$ представляет собою известный издалека алкалоид. Он был получен в 1806 году Сертюрнером из опиума. Опиум представляет собою затвердевший млочный сок из стержневых капселей Papaver somniferum. Он представляет собою чрезвычайно сложную смесь содержащую между прочим каучук, жиры, смолы, гумми, сахара, белки, минеральные соли, некоторые органические кислоты и т. д. вместе с громадным количеством алкалоидов. Из двадцати сержидовых в опиуме алкалоидов морфин занимает по количеству первое место. Он содержит в среднем 10% этого алкалоида. Кодеин является морфинметильным эфиром, а тебейин диметильным эфиром морфина.

Морфин кристаллический плавится при 230° плохо растворим в воде и обладает болеутоляющими и наркотическими свойствами. На основании реакции морфина можно сделать вывод, что из трех заключающихся в нем кислотных атомов один связан во вид фенольного гидроксильной группы (растворимость в щелочных щелочах), второй во вид спиртового гидроксила и третий представляет собою четвертый эфирный атом, соединенный с цикловой пылью, получается фенантрин $C_{19}H_{17}N$ так что формула морфина может быть представлена:

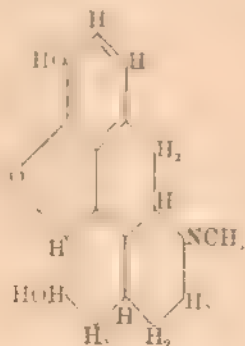


При обработке кислотным металлом в щелочном растворе происходит метилирование по гидроксильной фенола, а также присоединение C_2H_5J к азоту. Следовательно морфин третичное основание. Полученный продукт тождествен с юдметиллом кодеина. Если его нагреть в водном растворе. Едкого натра, то выделяется HJ , причем образуется новое третичное основание с тем же числом углеродных атомов, называемое метилморфинметилом.



Последнее же соединение при нагревании с азотным ангидридом распадается на безазотистую и азотсодержащую части. Первая представляет собою монометиловый эфир кокайфенантамина, который дальнейшим введением метильных групп может быть переведен в получаемый синтетически диметилморфол (395), чья и устанавливается его структура. Азотсодержащая часть оказывается оксиметилметамин $\text{CH(OH)CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}$.

Комбинации этих и многих других фактов привели к следующей структурной формуле морфина:



которую пока можно считать верной и согласно которой морфин должен быть частично гидрированным доксифенантрином с эфиробразно связанным кислородом, соединенным с гидрированным пиридином, имеющим метильную группу у N.

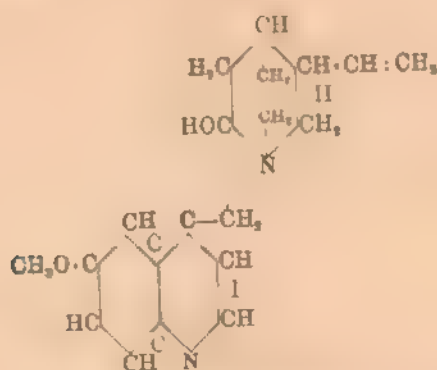
Наркотин $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}$ часть морфина представляет вторую главную составную часть опиума (около 6%). Он кристаллический, плавится при 176 и не очень ядовит. Наркотин представляет собою только очень слабое (четырёхамидное) основание, так как его соли легко гидролизуются. Наркотин содержит три оксиметильных группы, и поэтому его можно изображать $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N(CH}_2\text{OH)}_3$. Соединение $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N(CH}_2\text{OH)}_3$ называется нор-наркотином. При гидролизе наркотин даёт ангидрид мекониновой кислоты $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ и котарин $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$, который при действии брома превращается в дибромпиридин. Котарин представляет собою производное пикнолина.

419 Хинин $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. В коре некоторых деревьев, относящихся к родам *Cinchona* и *Remva*, находится большое число алкалоидов, из которых выделены 24. Вероятно в коре содержится ещё несколько. Между ними хинин по своему противолихорадочному действию занимает первое место. Из прочих важнейшим является пихонин $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$, так как он похож по своему действию на хинин, но слабее его. Кроме алкалоидов, кора этих растений содержит раз-

лишь кислоты: хинная кислота, хиновинная и т. д. и индифферентныя соединения (хиноинъ, кровная хина и т. д.)

Хининъ очень мало растворимъ въ водѣ, вращаетъ пл. дол. влѣво, на цѣмъ состояніи плавится при 177° , а съ тремя молекулами кристаллизационной воды при 57° .

Хининъ представляетъ собою сильное основаніе, въ которомъ оба атома азота связаны притичнымъ образомъ, и соединяется съ двумя эквивалентами кислоты. Хининовые соли флуоресцируютъ въ разбавленныхъ растворахъ въ небольшомъ синемъ цвѣтѣ, и это явленіе можетъ служить для распознаванія хинина. Структура хинина выяснена главнымъ образомъ изслѣдованіями Конига и Крауца. Первый предложилъ для него слѣдующую формулу



которая между прочимъ объясняетъ слѣдующія свойства хинина: сдвигнѣмъ съ бѣлымъ кали получается хиноинъ, р-метилхиноинъ (спенидинъ), р-метоксихиноинъ, которые получаютъ изъ части I формулы, и β-этилпиридинъ, который дается частью II молекулы. При окисленіи получается α-β-γ-пиридинтрикарбоновая кислота, производимая тоже отъ I. Затѣмъ хининъ является двутретичнымъ основаніемъ, содержитъ одну гидроксильную, одну метоксильную группы и двойную углеродную связь, что доказывается его реакціями присоединенія.

420. Стрихнинъ (C₂₁H₂₂O₂N₂). Въ сѣменахъ *Nux vomica* находится три алкалоида: стрихнинъ, бруцнинъ и куараринъ, представляющіе собою сильныя яды.

О структурѣ куарарина извѣстно еще очень мало, хорошо изучено только его физиологическое дѣйствіе. Въ малыхъ дозахъ онъ производитъ полный параличъ двигательныхъ нервовъ.

Напротивъ, стрихнинъ и бруцнинъ производятъ ведущія къ смерти страшныя судороги, т. е. сокращеніе мускульной ткани: поэтому куараринъ пользуется, какъ противоядіемъ двухъ другихъ ядовъ.

Струхнинъ плавится при 265°, кристаллическъ и почти нерастворимъ въ водѣ. Онъ представляетъ собою одноатомное третичное основание, только одинъ изъ его двухъ атомовъ азота обладаетъ основными свойствами. При сжиганіи съ бромомъ кали струхнинъ даетъ хининонъ и индолъ, при перегонкѣ съ н-водромъ получается β -хинолинъ (398), при нагреваніи съ цинковой пылью — индолъ и мѣжду прочимъ карбазоль (389).

Предметный указатель.

- Адипиновая кислота 166. 403. 433.
 Адреналинъ 390.
 Азедипиновая кислота 145. 166.
 Азиды кислоты 109.
 Азобензолъ 335. 368.
 Азоксибензолъ 335. 338.
 Азопигменты 368.
 Азосоединения 335.
 Азота опредѣленіе 5. 7. 8.
 Азотированная известь 281.
 Азотистыя соединения 71.
 Азульминовая кислота 274.
 Аконитовая кислота 181.
 Акриловая кислота 142. 143. 209.
 Акроза 236.
 Акролеинамиакъ 148.
 Акролеинъ 141. 147. 159. 456.
 Активированіе кислорода 346.
 Активность оптическая 57.
 Аланинъ 210. 221.
 Ализаринъ 437.
 Алкалоиды 463.
 Алкоголяты натрія 45.
 Алкоголяты 59.
 Аллантоинъ 296.
 Аллиленъ 134.
 Аллиловый спиртъ 141. 159.
 Аллилъ бромистый 139.
 " , галогидоамѣщенный 139.
 " , іодистый 139. 159.
 " , сѣрнистый 141.
 " , хлористый 139.
 Аллилпиридинъ 445.
 Аллокоричная кислота 381.
 Аллоксантинъ 295.
 Аллоксанъ 295.
 Амавъ 19.
 Альбуминатъ 215.
 Альбуминоиды 216. 219.
 Альбуминъ 216. 217.
 " , кровяной 216.
 " , молочный 216.
 Альбумины 217.
 Альдегидная смола 118.
 Альдегидоамиакъ 116.
 Альдегидокислоты 263.
 Альдегидоспирты 231.
 Альдегиды 109. 116.
 Альдегиды двойные 225.
 Альдины 346.
 Альдозы 231.
 Альдоксимы 114.
 Альдозъ 118.
 Амидальная 279.
 Амидины 109.
 Амидоазобензолъ 357.
 Амидоазосоединения 357.
 Амидобарбитуровая кислота 236.
 Амидобензолсульфоновая кислота 377.
 Амидобензойныя кислоты 391.
 Амидовалериановая кислота 221.
 Амидовъ галогидоамѣщенный 108.
 Амидоглутаровая кислота 211. 221.
 Амидогуанидинъ 294.
 Амидоизобутилкусовая кислота 211.
 Амидокислоты 169. 207.
 Амидокоричный альдегидъ 157.
 Амидоксимы 109.
 Амидоиндальная кислота 460.
 Амидопропионовая кислота 210.
 Амидосоединения многоатомныя 368.
 Амидоуксусная кислота 209.
 Амидоуксусный альдегидъ 262.
 Амидонитратная кислота 211.
 Амиды кислоты 107.
 Амилентъ 125. 128.
 Амилловые спирты 48. 55.
 Амилъ 36.
 " , первичный 62.
 Амидолъ 382.
 Амидофенолъ 388. 382.
 Амилловые алкоholes 47. 48.
 Амилондъ 260.
 Амилны 71. 71.
 Аммонійныя основанія 72. 76.
 Анализъ органическихъ соединений 4.
 Ангидриды кислоты 101.
 " , образованіе 172.
 Анизолъ 324.
 Анилиды 329.
 Анилиновый голубой пигментъ 423.
 Анилинъ 330.
 Антиазосоединения 351.
 Антивинная кислота 202.
 Антипиринъ 455.
 Антифебриль 329.

Антрахинон-антрахинон 34

Антрахинон 137

Антрахинон 137

Антраценовое масло 315.

Антраценъ 439

Аппюцца аппаратъ 23.

Аистея 67.

Аистея 1.

Арабиновая кислота 237.

Арабиноза 236.

Аргвинъ 221. 291.

Ароматическія соединенія 303.

Ароматическій рядъ 82

Арсенобензолъ 340.

Арсенобензолъ 340.

Арсинъ 82.

Арсениевыя основанія 82.

Асимметричный атомъ азота 333.

" " углерода 57

Аспарагиновая кислота 211. 221.

Аспаргинъ 211.

Аспиринъ 383.

Атоичность 20.

Атропинъ 466.

Ауксотионныя группы 369.

Ацетали 117. 155.

Ацетальдегидъ 111. 121

Ацетамидъ 108.

Ацетаниидъ 329.

Ацетанитрилъ 86.

Ацетилацетонъ 228.

Ацетилендикарбоновая кислота 179.

Ацетиленъ 134. 136

Ацетилакумаровая кислота 348.

Ацетилакумаровая кислота 261.

Ацетилфенетидинъ 382.

Ацетиль 92.

" хлористый 100.

Ацетонилацетонъ 229. 267

Ацетонъ 111. 124.

Ацетоуксусный эфиръ 261.

Ацетофенонъ 347.

Ацидальбуминъ 215.

Ацидинитростанъ 323.

Ацидинитростанъ 20.

Аци-формы 323.

Барбитуровая кислота 296.

Барда 50

Байера реактивъ 126.

Бензидиновая кислота 184

Бездымный порохъ 262.

Бекмана аппаратъ 17. 19.

" перегруппировка 115.

Бензальантионикъ 349.

Бензальдегидъ 345.

Бензальдоксинъ 349.

Бензальфенилгидроксиминъ 338.

Бензамидъ 344

Бензидинъ 336

Бензиламинъ 334.

Бензамиденъ хлористый 345. 360. 362.

Бензидиновая кислота 425.

Бензиловый спиртъ 321. 323. 345.

Бензилъ 425.

" іодистый 320

" хлористый 420

Бензилидоэфиръ 344.

Бензилия 35

Бензогидролъ 347

Бензоилбензандиновая кислота 435

Бензоидъ хлористый 343.

Бензонитъ 425.

Бензолъ 307. 317. 399

" , производный 312.

" шестибромистый 363

" шестихлористый 363

Бензольное кольцо 310.

Бензонитрилъ 342. 344.

Бензопурпуриновые пигменты 480.

Бензофеноновокъ 349.

Бензофенонъ 317. 418.

Бензохинонъ 365.

Бензойная кислота 319. 341.

Бензойная смола 341.

Бензойной кислоты азидридъ 344.

Бензиламинъ 341.

Берлинская лазурь 5.

Бертло свистекъ 33

Бетания 210.

Бискуптинъ 83.

Біомъ 231. 247.

Біуретовая реакція 216.

Біуретъ 250.

Боковая цѣпь 312.

Болотный газъ 33.

Борнеолъ 416.

Борнилъ іодистый 417.

Бравадиновая кислота 145. 185.

Брасильная кислота 166.

Брожение 253.

Бромацилиденъ 140.

Бромбензосульфоновая кислота 377. •

Бромбензиловая кислота 178

Бромформъ 152.

Бромпропионовая кислота изобутило-

вый эфиръ 191.

Бромфумаровая кислота 178.

Бруцинъ 470.

Бумага 260.

Бутанъ 34. 35. 38. 43

Бутилацетиленъ 134.

Бутиленъ 123.

" бромистый 131.

Бутиловые спирты 48. 53.

Бутиль 35.

" первичный 62.

Бутирилъ 92.

Бутировый альдегидъ 110.

Бутиролактонъ 187.

Бутиловая молекула строеніе 220.

Бѣлки 213.

Билковыя вещества свертыя. 216. 217.

Бихлорид ртути 2.

Валеринъ 36.

Вакуумириать 251.

Валентности 20

Валеринъ 92.

Валериановая кислота 170.

Валериановый альдегидъ 111.

Ванилинъ 390.

Вильфорта методъ 8.

Вилльямсона синтезъ 84.

Вишневый спиртъ 140.

Винилуксусная кислота 144.

Винилъ бромистый 138. 139

 " хлористый 139.

Винная кислота лѣвая 200.

 " " правая 198.

Винныя кислоты 194.

Винный камень 198

Вино 50.

Виноградная кислота 200.

Виноградный сахаръ 235.

Виттединъ 216.

Вишневый клей 236.

Виолуровая кислота 296.

Водка 50.

 " " можжевельная 50.

Водорода опредѣленіе 6.

Восстановленіе электрич. токомъ 336.

Воскъ 59

Вращеніе плоскости поляризаціи 30. 56.

Вукализированіе 287.

Вурца реакція 34.

Газовая вода 314.

Галактоза 243

Галактоновая кислота 243.

Галогидриды 163.

Галондопроизводныя 58.

Галловая кислота 364. 185.

Галондобензойныя кислоты 379.

Галондовъ опредѣленіе 5. 7.

Галондопроизводныя 61.

Галондофенолы 378.

Галохромія 421.

Гаттермана реакція 389.

Гванколь 363.

Гвоздичное масло 390.

Гексагидробензойная кислота 404.

Гексагидрофенолъ 405.

Гексагидрофенолъ 405.

Гексаконтанъ 38.

Гексаметиленъ 404.

Гексанъ 34. 38. 44.

Гексаксидбензолъ 365.

Гексахлортанъ 154.

Гексилень 125.

Гексинъ 231.

Гексозы 237.

Гексоновыя кислоты 231.

Гексотриозы 231.

Гелиантинъ 371.

Гематинъ 218.

Геминъ 218.

Гемоглобинъ 216. 218.

Гентриаконанъ 38.

Гензйкозанъ 38.

Гептанъ 38.

Гептиленъ 125.

Гептиловая кислота 206.

Гептоза 236. 244.

Гептоновая кислота 236.

Гераниолъ 148. 408.

Геранильная кислота 148.

Гетероциклическія соединенія 441.

Гидразиды кислоты 109.

Гидразины 331. 351.

Гидразобензолъ 335. 339.

Гидразосоединеніе 335.

Гидробензамидъ 347.

Гидробензолъ 425.

Гидроксамовая кислота 80.

Гидрохинонъ 363.

Гипоксантинъ 297.

Гиппуровая кислота 209.

Гистидинъ 221.

Гликогенъ 260

Глюкоза 238.

Гликоколь 209. 221.

Гликолевая кислота 188.

Гликоли 155.

Гликолидъ 188.

Гликохальдегидъ 235.

Гликоли хлоргидридъ 157.

Гликопротеиды 216. 218.

Глицериды 160.

Глицериновая кислота 157.

Глицеринъ 97. 157.

Глицероза 235.

Глицерозонъ 235.

Глюкоаль 225.

Глюксилевая кислота 264.

Глобулины 216. 217.

Глюбинъ 222.

Глутаминовая кислота 221.

Глутаминъ 211.

Глутаровой кислоты ангидридъ 172.

Глутинъ 219.

Глюкозальонъ 238.

Глюкозаминовая кислота 263.

Глюкозаминъ 262

Глюкозиды 249.

Глюкозонъ 241.

Глюкозы ацетохлорист. производн. 247.

Глюконовая кислота 238.

Гомологическія ряды 37.

Горькоминдальное масло 346.

Гомофталевая кислота 459.

Гомофталидъ 459.

Гомоциклическія соединенія 441.

Горчичное масло 283.

Гофмана реакція 87.
 Гофмана способъ 14.
 Графитъ 19.
 Гремучая вата 262.
 Гремучая кислота 284.
 Гремучая ртуть 284.
 Гремучее серебро 284.
 Гремучій студень 161.
 Гриньяра методъ 84.
 Групи вѣдущія вліяніе 400.
 Гукиновыя вещества 244.
 Гуанидинъ 203.
 Гуанилъ 218, 297.

Двойная связь углерода 128.
 Дисульфидокислыя соединения 113.
 Дисульфогидридъ глицерина 163.
 Девосикофеилъ 300.
 Декаметилендикарбоновая кисл. 166.
 Декаль 38.
 Декстринь 258.
 Денатурированіе спирта 62.
 Дериваты 33.
 Дециленъ 125.
 Диэтисульфонъ-диметилметанъ 124.
 Дефлегматоры 23.
 Дибензалькетогексаметиленъ 405.
 Дибенилъ 424.
 Дибифенилензоль 419.
 Дибромпроизв. брассидиновой кисл. 185.
 Дибромпропанъ 164.
 Дибромэруковая кислота 185.
 Дибромиятарная кислота 177.
 Дигидронафталинъ 432.
 Дигидроколлидинокислоты, афиръ 441.
 Дикарбонильная связь 249.
 Дикетогексаметиленъ 405.
 Дикетоны 227.
 Диметилаленъ 197.
 Диметиламинъ 76.
 Диметиланилинъ 332.
 Диметилморфоль 441.
 Диметиловый афиръ 87, 108.
 Диметилпиридины 444.
 Диметилацетонъ 274.
 Динамилъ 161.
 Динафтолъ 430.
 Динитробензолъ 366.
 Динитридифенилдиэтиленъ 461.
 Динитронафтолъ 480.
 Динитрогіофенъ 454.
 Диппеа масло 441, 460.
 Дипентенъ 412.
 Дитиофены 70.
 Дифениламинъ 331.
 Дифенилметанъ 419.
 Дифенилметанъ 418.
 Дифенилмочевина 334.
 Дифенилтіомочевина 334.
 Дифенилъ 355, 418.
 Дифенилэтанъ 418, 424.
 Дифенилэтиленъ 424.

Дифеновая кислота 419.
 Диффузоры 251.
 Дихлорацеталь 229.
 Дихлорацетонъ 230.
 Дихлоризохинодинъ 459.
 Дихлоруксусная кислота 182, 183.
 Диазоамидобензолъ 357.
 Диазоамидосоединенія 357.
 Дивобензолъ хлористый 352.
 Диалонія соединенія 353.
 Диалонія соли 351.
 Диалосоединенія 321.
 Диазоуксусный афиръ 212.
 Диамидокапроновая кислота 212.
 Диамидостилбенъ 425.
 Диамилень 128.
 Диаминъ 163.
 Диаставъ 50.
 Диэтилендикарбоновыя кислота 180.
 Диэтилантарная кислота 287.
 Диэтонамины 123.
 Дивопропилъ 42, 44.
 Діоксимъ хинона 366.
 Діоксидолъ 460.
 Диэтилметилмеркаптолъ 124.
 Диэтиловый афиръ 66, 108.
 Додекагидронафталинъ 432.
 Додекаметилендикарбоновая кисл. 166.
 Додеканъ 35, 38.
 Додекиль 35.
 Древесный сахаръ 236.
 Дубильная кислота 216.
 Дубильныя вещества 385.
 Дубильныя кислоты 385.
 Дубленіе 386.
 Дульцитъ 161, 243.
 Дѣленіе органической химіи 31.
 Дѣлительная воронка 26.

Евкалиптовое масло 409.

Желатинъ 219.
 Желтая кровяная соль 280.
 Желтый анилиновый азокпигментъ 370.
 Желтый пигментъ Маршуса 430.
 Желѣзопавеловская соль 168.
 Жизненная сила 1.
 Жирныя кислоты высшія 96.
 Жирныя соединенія 33.
 Жирный рядъ 32.
 Жиръ 96.

Законъ разбавленія 99.
 Законъ четныхъ атомныхъ чиселъ 48.
 Зандмейера методъ 354.
 Земляной воскъ 38.
 Зеркальная изомерія 205.

Изатинъ 459.
 " хлористый 460.
 Изаниловый афиръ уксусной кисл. 102.
 Изобутиленъ 130.

Изобутиль іодистый 130.
 Изодибромантарная кислота 177, 178
 Изокамфорный кислоты 416.
 Изокоричная кислота 361.
 Изокротоновая кислота 144.
 Изолактоза 247.
 Изолейциль 211.
 Изомасляная кислота 96 416.
 Изомерія 3, 39, 312.
 " пространственная 59.
 Изомеровъ число 43.
 Изомочевина 290.
 Изопикотиновая кисл. 446
 Изонитрилы 86.
 Изонитрозокамфора 416.
 Изонитрозокетоны 227.
 Изопреиль 137.
 Изопропилбензолъ 317.
 Изопропиловый спиртъ 53, 154.
 Изопропиль іодистый 41, 159.
 Изопурипуровья кислота 381.
 Изосахарная кислота 263.
 Изофталевая кислота 376.
 Изохинолинъ 454.
 Изоциклическія соединения 441.
 Изоціановая кислота 281.
 Изоціануровая кислота 285.
 Изойгеноль 390.
 Имидовъ галондозамѣщенныхъ 108.
 Имидоэфиръ 108.
 Инверсія 240.
 Инвертазъ 254.
 Инвертный сахаръ 238, 240.
 Индиго 330, 461.
 " бѣлое 463
 Индиготинъ 462.
 Индиканъ 461.
 Индоксилъ 461.
 Индолъ 459, 460.
 Инкрустирующія вещества 261.
 Индофениновая реакція 452.
 Инсупиль 406.
 Инулинъ 240.
 Ипронъ 140
 Іодбензолъ 321.
 Іодформовая реакція 152.
 Іодобензолъ 321.
 Іодосоединенія 321.
 Іодоформъ 152.
 Іодопропионовая кислота 182, 183.
 Іоны 98.
 Иадаверинъ 183, 212.
 Казеинъ 216, 223.
 Какодила окисъ 95.
 " соедин. 82.
 Калимпаратъ 6.
 Калиевыя соединения углеводородовъ 84.
 Кальцій карбидъ 283.
 Каменноугольная смола 314.
 Камфанъ 414, 417.

Камфора 415.
 " борнистан 416.
 " искусственная 415
 Камфорная кислота 416.
 Камфорный хинонъ 416.
 Камфореновая кислота 416.
 Каприновая кислота 145
 Карамель 249.
 Каранъ 414.
 Карбазоль 434, 471.
 Карбидъ кальція 136.
 Карбиламинъ 86.
 Карбаминаовая кислота 291.
 Карбиноль 47.
 " изопропиловый 47.
 Карбоксильная группа 53, 89
 Карболовая кислота 323.
 Карболовое масло 315.
 Карбониль 111.
 Карвакроль 412.
 Карвоксимъ 413.
 Карвонъ 412.
 Каронъ 414.
 Каріуса способъ 9.
 Картофельная мука 259.
 Каучукъ 287.
 Кератинъ 219.
 Кёрнера методъ 393.
 Керосинъ 35.
 Кетогексаметиленъ 403, 406.
 Кетогексены 231.
 Кетозы 231.
 Кетоксимы 111.
 Кетонамины 123.
 Кетональдегиды 227.
 Кетоникислоты 263.
 Кетонное расщепление 205.
 Кетопентаметиленъ 403
 Кетонспирты 231.
 Кетоны 53.
 Кетоны 109, 110, 123.
 Кетостеариновая кислота 116.
 Кипѣнія точки опредѣленіе 30.
 Кислициная соль 168.
 Кислорода опредѣленіе 5.
 Кислородъ четырехвалентный 274.
 Кислоты 88.
 Кислоты многоосновныя 165
 Клевый сахаръ 209.
 Клей 219.
 Клейстеръ 258.
 Кодеинъ 468.
 Кокаинъ 67, 468.
 Коксъ 314.
 Колба для перегонки 22.
 Коалагачъ 219
 Коллоидны 444.
 Коалодіевая вата 161.
 Коалодій 67, 261.
 Коллоиды 214.
 Колонные аппараты 50.
 Кольбе синтезъ 172.

Конгломератъ 206.
 Конго красный 430.
 Конденсация 119.
 Конияъ 445, 465.
 Коньякъ 50.
 Коричная кислота 360.
 Коричный альдегидъ 360.
 Коричный спиртъ 360.
 Корнеиль 220.
 Котариниль 409.
 Кофеиль 297.
 Коэффициентъ распредѣленіи 27.
 Крахмалъ 235, 254.
 Креноль 323.
 Кремній тетрагидъ 83.
 Кремортартаръ 194.
 Креолотное масло 815.
 Кристаллизация 28.
 Кристаллы псевдопараметрическіе сѣтчан-
 ные 206.
 Критическая температура раствора 77.
 Крови пигментъ 450.
 Кроновная кислота 366.
 Кротовная кислота 142, 143.
 Кротовый альдегидъ 119, 143.
 Ксантинъ 218, 297.
 Ксантогеновая кислота 287.
 Ксантопротеиновая реакція 216.
 Ксантохелидоновая кислота 272.
 Ксилленъ хлористый 387.
 Ксилить 161.
 Ксилоза 236.
 Ксилоть 317.
 Ксилоновая кислота 237.
 Кумариль 387.
 Кумариновая кислота 387.
 Кумаровая кислота 387.
 Кумоль 317.
 Кураринъ 470.
 Л. с. удалъ методъ 8.

Лактамы 209.
 Лактидъ 187.
 Лактобионовая кислота 248.
 Лактоза 244.
 Лактоны 183, 192.
 Лассена способъ 5.
 Леволиновая кислота 244, 267.
 Легкое масло 315.
 Лецитины 104.
 Лейконовая кислота 360.
 Лейцинъ 211, 221, 223.
 Лигнинъ 260.
 Лигроиль 35.
 Лизинъ 212, 241.
 Липонень 411, 412.
 " , нитрозохлоридъ 413.
 Лимонная кислота 206.
 Липолевая кислота 147.
 Липсика поляриметръ 31.
 Лошадина моча 209.
 Лутидинъ 414.

Льняное масло 147.

Магнійорганическихъ соединенийъ ги-
 ллоидныхъ производныхъ 86.
 Мадера 50.
 Малахитовая зелень 420.
 Малахитовая зелень, лейкооснованіе
 470.
 Малениновая кислота 175, 177, 202.
 Малонилмочевина 296.
 Малоновая кислота 169.
 Малоновой кислоты сложные эфиры
 170.
 Мальтаъ 254.
 Мальтобионовая кислота 248.
 Мальтова 50, 247.
 Маннитъ 161.
 Манногептоза 244.
 Манногептоновая кислота 250.
 Маннова 242.
 Манноновая кислота 242.
 Манноноста 244.
 Маннооктоза 244.
 Манносахарная кислота 242.
 Маннитетрова 257.
 Маргариновая кислота 91, 145.
 Маргаринъ 96.
 Маренговые лаки 438.
 Маршюса пигментъ 430.
 Масло 95.
 " искусственное 96.
 Масло голландскихъ хмизковъ 154.
 Масляная кислота 95, 99.
 " " броженія 95.
 Маслянокислый этиловый эфиръ 102.
 Медовый камень 376.
 Медъ 240.
 Мезитиленовая кислота 396.
 Мезитилень 314, 317, 395.
 Мезовинная кислота 201.
 Мезоксалоная кислота 267.
 Месоксалимочевина 295.
 Меласса 210, 251.
 Мелебіоза 257.
 Меллитовая кислота 376.
 Ментаноль 407.
 Ментанъ 407.
 Ментены 410.
 Ментолъ 407, 411.
 Ментонъ 408.
 Меркаптаны 68.
 Меркаптиды 68.
 Метакриловая кислота 144.
 Металепсія 34.
 Металлоорганич. соединенія 84, 341.
 Метальдегидъ 123.
 Металтрикарбонная кислота 161.
 Метавъ 33, 35, 38.
 " , опредѣленіе 33.
 Металоженіе 312.
 Метастироль 360.
 Метиламинъ 75.

Метиланилинъ 331.
 Метилатъ натрія 60.
 Метилатанилидъ 331.
 Метилбутилоуксусная кислота 241.
 Метилсептенонъ 149.
 Метилдотилистанъ 44.
 Метилень iodный 153.
 " хлористый 151.
 Метилпропионъ 317.
 Метилкарбиламинъ 86.
 Метилкетонъ 265.
 Метилморфиметинъ 468.
 Метилнафталинъ 428.
 Метилноилкетонъ 266.
 Метилонъ эфиръ сѣрной кислоты 64.
 Метилоранжъ 871.
 Метилпиридинъ 444.
 Метилсукциниидъ 460.
 Метилтюфень 452.
 Метилфюлетъ 423.
 Метилъ 35, 40, 62.
 Метилэтиламинъ 72.
 Метилэтилкарбинолъ 47.
 Метилэтилмалоновая кислота 170.
 Метилэтилмалоновый эфиръ 170.
 Метилэтилуксусная кислота 170.
 Мейера методъ выдѣленія воздуха 13.
 Мидлоповъ реактивъ 216.
 Миндальная кислота 388.
 Михлера кетонъ 333.
 Мюзишъ 216.
 Молекулярнаго вѣса опредѣленіе 12.
 Молочная кислота 188.
 Молочнокислос броженіе 184.
 Молочный сахаръ 248.
 Моноамидосоединенія 328.
 Монобромбензолъ 320.
 Монобромуксусная кислота 182.
 Моноамъ 231, 244.
 Монобромуксусная кислота 182.
 Монокарбонильная связь 248.
 Моноксимъ 306.
 Монотропія 348.
 Моноформинъ 159.
 Монохлорбензолъ 320.
 Монохлоруксусная кислота 182, 183.
 Монохлоргексаметиленъ 405.
 Морфинъ 468.
 Morphium 468.
 Моча конская 343.
 Мочевая группа 294.
 " кислота 244.
 Мочевина 1 288 289.
 Мочала гипотеза 37.
 Мультиротация 238.
 Муравьинофевалуксусный эфиръ 271.
 Муравьиная кислота 85, 92, 159.
 Мурексидъ 296.
 Мускаринъ 262.
 Мускусъ искусственный 867.
 Муцинъ 216, 218.
 Мыло 97.

Магнѣзитъ 97.
 " калиевое 97.
 " ядровое 97.
 Малоугольная кислота 189.

Нагрѣваніе 20.
 Напитки спиртные 50.
 Напряженія теорія 133.
 Наркотинъ 469.
 Насадки для фракціонировки 23.
 Насыщенные углеводороды 88.
 Натриводимонійный соли лишиныхъ кислотъ 204.
 Натривыя соединенія углеводородовъ 84.
 Натрій кислый сѣрнистокислый 113.
 Нафталидикарбоновая кислота 429.
 Нафталинъ 391, 426.
 Нафены 402.
 Н. - гламинсульфоновая кислота 430.
 Нафталинъ 430.
 Нафтоновая кислота 430.
 Нафтолы 426, 429.
 Нафтохиноны 431.
 Невринъ 140.
 Нефть 35.
 Никотиновая кислота 466.
 Никотинъ 466.
 Нитрамидъ 292.
 Нитраминъ 367.
 Нитраминъ 391.
 Нитрилглюкозидъ миндальной кислоты 279.
 Нитрилы 86, 87.
 Нитробензойная кислота 459.
 Нитробензолъ 325.
 Нитробензойныя кислоты 391.
 Нитроэтилнитроловый эфиръ 440.
 Нитроглицеринъ 160.
 Нитрогуанидинъ 294.
 Нитродиметиланилинъ 332.
 Нитроаминны 74.
 Нитрозобензолъ 337.
 Нитрозодиметиланилинъ 332.
 Нитрофенолы 838, 879.
 Нитрозоныя кислоты 80.
 Нитрозезидинъ 395.
 Нитрометанъ 79.
 Нитронафталинъ 394, 429.
 Нитропарафинны 79.
 Нитропроизводныя 325, 334.
 Нитросоединенія 78.
 Нитростироль 360.
 Нитротолуолъ 326.
 Нитроуретанъ 292.
 Нитрофенолы 367, 380.
 Нитрофенолъ 421.
 Нитрофталева кислота 394.
 Нитроланъ 79.
 Новандикарбоновая кислота 166.

Пирогениль реакція 112.
 Пирокатехинъ 363.
 Пиромелитовая кислота 576.
 Пириль производная 272.
 Пирослизевая к-та. 448, 449.
 Пирролинъ 451.
 Пирроловый пигментъ 450.
 Пирроль 447, 450.
 Плавления точки определение 29.
 Подгорание 147.
 Полевое масло 411.
 Полотно 261.
 Полимеризация 118.
 Полиметиленовые соединения 313.
 Полипептиды 223.
 Полимеры 231.
 Поляриметръ Липинга 31.
 Порохъ хлопчатобумажный 67.
 Постоянная диссоциация 99.
 Постоянные средства 180.
 Прессованный корень 188.
 Пробковая кислота 166.
 Пропиленъ 221.
 Пропиленкарбонилъ, кислота 181.
 Пропиленъ 34, 35, 38, 41.
 Пропиленовый спиртъ 140.
 Пропаргильзовый спиртъ 141, 148.
 Пропиламинъ 72.
 Пропилацетиленъ 136.
 Пропиленъ 125, 129.
 " хлористый 129.
 Пропилдиенъ хлористый 129.
 Пропилкарбиноль 47.
 Пропиловые спирты 48, 52.
 Пропилинперидинъ 445.
 Пропилъ 35, 62.
 " йодистый 41.
 Пропиловая кислота 146.
 Пропиленъ 92.
 Пропионитриль 86.
 Пропионовая кислота 53, 85, 99, 182.
 Пропионовый альдегидъ 111.
 Протенды 216, 217.
 Протеиновые вещества 214.
 Протокатехиновая кислота 384.
 Протокатехиновый альдегидъ 390.
 Протравы 369.
 Проекционные формулы 197.
 Псевдоионизъ 149.
 Псевдокислоты 326.
 Псевдомочевая кислота 206.
 Псевдонитрилъ 84.
 Псевдооснование 421.
 Псевдорациональные съдѣланные кри-
 сталлы 206.
 Птоманинъ 163.
 Пулегонъ 411.
 Пуриль 297, 299.
 Пуриль 300.
 Пуриновая кислота 296.
 Путресцинъ 163.
 Пшорра синтезъ 440.

Растворение окисловъ 201, 203, 204.
 Рафинировъ 257.
 Рвотный камень 199.
 Резорциновая жезъ 371.
 Резорцинъ 363.
 Резорцилфтаденъ 374.
 Реймера реакція 390.
 Роданистые соединения 282.
 Роданистый азидъ 283.
 " водородъ 282.
 Родиналь 342.
 Розанилинъ 419, 422.
 Розовая кислота 423.
 Руберитриновая к-та. 437.
 Рудничный газъ 33.

Салил принтъ 455

Салициловая кислота 382.
 " метиловый спиртъ 381.
 Салициловый альдегидъ 389.
 Салицинъ 382.
 Салиль 384.
 Салиль 222.
 Салиль 234.
 Салиль 311.
 Салиль 50.
 Салиль 238.
 Салиль 249.
 Салиль 231, 257.
 Салиль 217, 217.
 Салиль 95.
 Салиль 95.
 Салиль 314.
 Салиль 166.
 Салиль 75.
 Салиль 291.
 Салиль 221.
 Салиль 220.
 Салиль 50, 53, 211.
 Салиль 99.
 Салиль 83.
 Суп-диазосоединения 351.
 Салиль 113, 278.
 " соли 279.

Салиль 215.
 Салиль 460.
 Салиль 456, 458.
 Салиль 213.
 Салиль 216, 218.
 Салиль 314.
 Салиль 218.
 Салиль 251.
 Салиль 247.
 Салиль 50.
 Салиль 198.
 Салиль 147.
 Салиль 59.
 Салиль 50.
 Салиль 184.
 Салиль 51.

Спирты ароматические 321. 323.

- , ароматический 49.
 - , вторичные 47.
 - , высшие 59.
 - , гексильный 48.
 - , гептиловый 48.
 - , древесный 49.
 - , кетиловый 48, 49.
 - , лирициловый 59.
 - , многоатомные 155.
 - , нонильный 48.
 - , октиловый 48.
 - , первичные 47.
 - , третичные 47.
 - , цетиловый 59.
 - , атиловый 48, 49.
 Спиртинъ 219.
 Стеариновая кислота 91. 96. 145.
 Стеариновые свѣчи 97.
 Стирол 143.
 Стироль 59.
 Стироль 82.
 Стироль 424.
 Спирты в ароматах 359.
 Спирты 359.
 Стирольная кислота 382.
 Стироль 586, 477.
 Структура 49.
 Структурная формула 41.
 Составные пигменты 369.
 Сульфидоэтановый эфиръ 404.
 Сульфиды 173.
 Сульфамиды 318.
 Сульфиды 70.
 Сульфобензойные кислоты 377.
 Сульфокислоты 70. 318.
 - , фенилдиазония 377.
 - , хлорангидриды 70.
 Сульфиды гидраты окиси 69.
 Сульфиды 124.
 Сульфиды 70.
 - , йодистые 69.
 Сульфохлорангидриды 318.
 Суло 50.
 Сульфиды 5.
 Сульфиды 6.
 Сульфиды 248.
 Сульфиды 188.
 Сульфиды 197.
 Сульфиды 282, 288.
 Сульфиды 287.
 Сульфиды 5.

Тагтомеринъ 268.
 Таининъ 386.
 Тартроновая кислота 158. 194.
 Тебалинъ 488.
 Теинъ 298.
 Температура вспышки 36.
 Теоброминъ 297.

Теребиновая кислота 409.
 Терфазевая кислота 376.
 Терпены 403. 406.
 Терпингидратъ 408.
 Терпиннеодъ 410.
 Терпиноленъ 411.
 Терпинъ 408.
 Тетраацетилендикарбонная кислота 180.
 Тетрагидробензолъ 405.
 Тетрагидрофениламинъ 432, 433.
 Тетрадеканъ 38.
 Тетраметиламинъ окись 76.
 Тетраметилдиаминотрифениламинъ 420.
 Тетраметилдиаминъ 168.
 Тетраметилеиъ 304.
 Тетраметилмочевая кислота 300.
 Тетрахлорбензотрихлоридъ 362.
 Тетрахлорметанъ 151.
 Тетрахлорэтиленъ 151.
 Тетраэтилметанъ 83.
 Тетроловая кислота 146.
 Тетрозы 386.
 Тиглиновая кислота 142.
 Тигле сопряженная система 138.
 Тиглиановое масло 318.
 Тимол 323, 408.
 Тиронинъ 221. 387.
 Тіоальдегиды 124.
 Тіокетоны 124.
 Тіокислоты 107.
 Тіоксенъ 452.
 Тіомочевина 293.
 Тіотолъ 452.
 Тіофенинъ 454.
 Тіофенъ 447, 452.
 Тіофенокарбонная кислота 453.
 Тіофенолы 319. 323.
 Тіоциановая кислота 282.
 Тіоцифры 68. 69.
 Тимное масло 318.
 Толанъ 425.
 Толуолъ 330.
 Толуоловая кислота 345.
 Толуолъ 317.
 Толуолъ 31.
 Толуолъ 329.
 Толуолъ 141, 181.
 Трибромрезорцинъ 368.
 Трибромфенолъ 322.
 Трикарбалиловая кислота 181.
 Триметизаминъ 72. 75.
 Триметиленовъ 394.
 Триметиленгликоль 155.
 Триметиленъ 304.
 Триметиленъ бромистый 164.
 Триметиленъ хлористый 164.
 Триметиленкарбонъ 139.
 Триметилпиридинъ 444.
 Триметилуксусная кислота 156. 182.
 Триметилурацилъ 44.
 Тринитробензолъ 367. 399.
 Тринитробутилхлоридъ 367.

[illegible]

Хронофора 368.

целлюлоза 261.
Целлюлоза 161, 260, 261.
Циклопентадиенъ 305.
Циклопентанонъ 305.
Циклопентанъ 305.
Цианва 49, 253.
Цимолъ 347, 314
Цинеолъ 409.
Цинкметалъ 84.
Цинкорганическія соединенія 84.
Цинкпропілатъ 84.
Цинхонинъ 469.
Цинкстиль 84.
Цистинъ 222.
Цистинъ 222, 223.
Цитварное масло 409.
Цитраль 1 8.
Ціамезидъ 280.
Ціанамидъ 283.
Ціана соединеніи 275.
Ціанбензойная кислота 376.
Ціангидридная реакція 186.
Ціанистородородная кислота 278
Ціанистый барій 281.
" калий 5, 279.
" металъ 86
" натрій 5.
" этиль 85.
Ціанистая соединенія 278.
Ціановая кислота 280.
Ціануровая кислота 327, 280, 281.
Ціанъ 277.
" хлористый 281.

Чай 386.
Черникальные орешки 386.
Черника приготовление 386.
Черный Бисмарка 370.
Чесноковое масло 141.

Шелковый класъ 220
Шелкъ 220
Шелкъ искусственный 262.
Шопенъ-Бауманъ 844.

Щавелевая кислота 167.
Щелокъ бромный 87.

Звандиптовое масло 318.
Экгонинъ 464

- Гидриновая кислота 145.
 Гидриновая реакция 145.
 Гидриды 219.
 Электролитическая диссоциация 98.
 Электролитическое водородное число 380.
 Электролитическая кислота 171.
 Эмпирическая формула 11.
 Энантион 279.
 Энантионная кислота 91.
 Энантионы 37.
 Энантимы 49. 205. 253.
 Эпидемиология 271.
 Эпидемиология 271.
 Эпидемиология 374.
 Эпихлоргидрин 168.
 Эритроид 161.
 Эрленмейера правило 140.
 Фруктовая кислота 142. 115.
 Эссенции фруктовые 102.
 Фосфорная кислота 171.
 Фанг 34. 35. 38. 40.
 Этерификация 102. 107.
 Этиламин 85.
 " бромистый 375.
 Этилен натрия 60.
 Этилендиамин 134.
 Этиленоксид 157.
 Этиленмолочная кислота 191.
 Этилен 125. 127.
 " бромистый 138. 154.
 " хлористый 129. 154.
 Этиленовых углеводородов оборот 125.
 Этилендиамин 111.
 Этиленовый хлорид 129.
 Этиленовый спирт 44.
 Этиленкарбидиамин 85. 86.
 Этилендиамин 136.
 Этиленкарбидиамин 124.
 Этиловый спирт 61.
 Этиловый спирт 65.
 Этиленовая кислота 64.
 Этилен 35. 41. 62.
 Этиленовый спирт 403.
 Этилен 324.
 " простые 60. 64.
 " сложные 60. 68. 101.
 Этилен метилмалоновой кислоты 170.
 Этиленовый спирт 38.

Юнга Олддея формула 38.

Яблочная кислота 175. 194.
 Янтарная кислота 170.
 " " ангидрид 172.
 Янтарный диальдегид 226.

Учебники для студентов:

Проф. А. Голлеманъ.

Учебникъ неорганической химіи.

Перев. съ 5 нѣм. изд. съ пред. проф. Л. Писаржевскаго. — 2 р. 25 к.

Проф. Э. Варбургъ.

Учебникъ опытной физики

Перев. съ 9-го нѣм. изд. пол. ред. проф. Н. Пильчикова. ц. 2 р. 50 к.

Проф. А. Нечаевъ.

Учебникъ минералогіи (съ рисунк. ц. 2 р.

Проф. А. Нечаевъ.

Учебникъ кристаллографіи

(съ кристаллофизикой и кристаллохиміей)— (съ рисунк. ц. 1 р. 50 к.

Учебники продаются во всѣхъ большихъ книжныхъ магазинахъ.

Выпущенные изъ книгоиздательства „СОТРУДНИКЪ“ (Кіевъ, Александровская 27).

— ЗА ПЕРЕСЫЛКУ НЕ ПЛАТЯТЪ. —

Изданія „СОТРУДНИКА“ по естествознанію.

Проф. Е. Гедонъ.—ФИЗИОЛОГІЯ ЧЕЛОВѢКА.

Перев. съ доп. проф. В. Завьялова. 2-е доп. изд. 3р 20 к.

Д-ръ мед. Ал. Гурвичъ.—АНАТОМІЯ ЧЕЛОВѢКА

(въ связи съ эмбриологіею). Съ рисунками въ текстѣ 2 р.

Д-ръ мед. Вл. Карповъ.—ГИСТОЛОГІЯ ЧЕЛОВѢКА.

(2-ое дополненное изданіе). Съ рисунками въ текстѣ 1 р 50 к.

Проф. В. Завьяловъ.—ФИЗИОЛОГІЯ ЧЕЛОВѢКА.

(2-ое дополненное изданіе). Съ рисунками въ текстѣ—1р. 50 к.

**Проф. В. Завьяловъ. ОПЫТЫ ПО ФИЗИОЛОГІИ
ЖИВОТНЫХЪ**

(для практическихъ занятій). Съ рисунками въ текстѣ 80 к.

**Проф. Р. Шлейхертъ ОПЫТЫ ПО ФИЗИОЛОГІИ РАС-
ТЕНІИ**

(для практич. занятій). Съ рисунками въ текстѣ 1 р.

Д-ръ Р. Абель.—БАКТЕРІОЛОГІЯ

(для практическихъ занятій). 1 р.

Проф. А. Голлеманъ. ОПЫТЫ ПО ОРГАНИЧ. ХИМИИ

(краткое руководство для практическихъ занятій) ц 50 к.

Подробные каталоги изданій по естеств. и медицинѣ издательство
„СОТРУДНИКЪ“ высылаетъ **БЕЗПЛАТНО** по первому требованію.

Изданія „Сотрудника“ изъ „Библіотеки Göschel“ въ Лейпцигѣ.

Краткія иллюстрированныя руководства по естествознанію:

Проф. Клейнъ. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

Перев. съ пред. проф. К. Дементьева. ц. 80 к.

Проф. Клейнъ. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

Перев. съ пред. проф. К. Дементьева. ц. 80 к.

Проф. Лунге. ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКІЙ АНАЛИЗЪ.

Перев. подъ редакц. проф. К. Дементьева ц. 1 р.

Проф. Фраасъ. ГЕОЛОГІЯ (динамич. и историч.).

Перев. подъ ред. проф. А. Нечаева ц. 80 к.

Проф. Мебіусъ. АСТРОНОМІЯ (съ картой звѣзднаго неба).

Переводъ подъ ред. проф. Р. Фогеля. ц. 80 к.

Проф. Юнкеръ. ДИФФЕРЕНЦІАЛЬНОЕ ИСЧИСЛЕНІЕ.

Переводъ съ предисловіемъ профессора В. Ермакова ц. 80 к.

И. Кукулеско. Элементарный курсъ качественного анализа.

Съ рисунками въ текстѣ—ц. 60 к.

Вышелъ изъ печати новый учебникъ.

К. Дементьевъ. НАЧАЛЬНЫЙ КУРСЪ ХИМІИ.

Цѣна 1 р. 80 к.

Вышли изъ печати иллюстрированные учебники
ПИРОГОВСКАГО Т-ва.

Для высшихъ классовъ средне-учебн. завед.

- Проф. А. Нечаевъ.—Минералогія и геологія 2-е дополн. изд. — р. 90 к.
- Проф. А. Нечаевъ.—Руков. для практ. занятій по кристал-
лографiи (съ сѣтками для моделей) — р. 50 к.
- Проф. В. Завьяловъ.—Анатомія и физиологія человѣка.
2-е дополн. изд. — р. 90 к.
- Пр.-доц. В. Заленскій.—Физиологія растений 2-е дополн. изд. — р. 80 к.
- Пр.-доц. В. Заленскій.—Ботаника (морфологія и система-
тика растений). — р. 80 к.
- Проф. К. Покровский.—Курсъ космографіи съ картой звѣздн.
неба 1 р. — к.
-

Для высш. спеціальн. институтовъ.

- Проф. К. Г. Дементьевъ.—Курсъ химіи (неорганической,
органической и основ. качествен. анализа). 1 р. 80 к.
-

Главный складъ этихъ изданій въ книгоизд. „СОТРУДНИКЪ"—Кіевъ
Александровская, 27.

9825
Вышли изъ печати новыя изданія „СОТРУДНИ

Проф. А. Голлеманъ.—Неорганическія

Переводъ съ послѣд. нѣм. изд. съ пред.

проф. Л. ПИСАРЖЕВСКАГО ц

Проф. А. Голлеманъ.—Руководство для пр

занятій по органи

Проф. В. Завьяловъ.—Руководство для пр

занятій по фізіоло

ныхъ

Главный складъ изданій „СОТРУДНИ

Кіевъ, Александровск. 27.

Отдѣленіе склада въ ПЕТЕРБУРГѢ—Невскій

» » въ МОСКВѢ—Кузнецкій мо

» » въ ОДЕССѢ—Ул. Гоголя 14

ц. 2 р. 25 к.